

**ZUR QUANTENTHEORIE VON STÖRSTELLEN-
PROZESSEN IN IONENKRISTALLEN**

**VON
HERMANN RAMPACHER**

MÜNCHEN, JULI 1967

Zur Quantentheorie von Störstellenprozessen
in Ionenkristallen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Hermann Rampacher
München, im Oktober 1966



1. Berichterstatter: Priv.Do. Dr.H. Stumpf
2. Berichterstatter: Prof.Dr.H. Bross

Tag der mündlichen Prüfung: 5.7.1967

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
§ 1 Quantenmechanik des Mikroblocks	5
§ 2 Zum Spektrum der Ionenbewegungsgleichung	12
§ 3 Zeitabhängige Prozesse	18
§ 4 Zur Quantentheorie eines zerfallenden Zustandes	25
§ 5 Linienbreiten	33
§ 6 Zeitabhängige Matrixelemente	38
§ 7 Das Kristallmodell	43
§ 8 Integrale und differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlungslose elektronische Übergänge	47
§ 9 Integrale und differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende elektronische Übergänge	51
§ 10 Anharmonische Gitterwechselwirkungen	56
Literaturverzeichnis	60



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554020_0060

Einleitung

Für die Physik nichtmetallischer Festkörper bildet das Verständnis elektronischer Prozesse an Störzentren die Grundlage, um viele Eigenschaften dieser Stoffe zu erklären. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen haben ergeben, daß z.B. die optischen Absorptions- und Emissionsspektren, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, die elektronische Leitfähigkeit und das photochemische Verhalten entscheidend durch solche Elektronen bestimmt werden können, die in Störzentren lokalisiert sind. Die Stoffgruppe der Ionenkristalle, insbesondere der Alkalihalogenide, wurde dabei bisher am eingehendsten im Hinblick auf die lokale, atomistische und elektronische Struktur der Störstellen erforscht. Da ausführliche Darstellungen der experimentellen Störstellenphysik vorliegen - es sei dabei insbesondere auf Artikel von F. Lüty ¹⁾ und H. Pick ²⁾ verwiesen - brauchen wir hier auf Einzelheiten nicht einzugehen.

Die theoretischen Ansätze, die zur Beschreibung elektronischer Vorgänge an Störzentren in Ionenkristallen bisher verfolgt wurden, haben bei Teilprozessen, die an bestimmten Störstellen ablaufen, zu guten, mit den Experimenten übereinstimmenden Ergebnissen geführt, auch wenn der theoretische Ausgangspunkt oft sehr verschieden war. Stellvertretend dafür sei die Berechnung der Absorptionsbanden von Alkalihalogenidkristallen genannt, die durch sogenannte F-Zentren gestört sind. Pekar ³⁾ z.B. hat bei der Kopplung des F-Zentren Elektrons an das Gitter dieses im statischen wie im dynamischen Fall als Kontinuum behandelt, indessen Wagner ⁴⁾, aufbauend auf der theoretischen Konzeption von Stumpf ⁵⁾, das Störstellenelektron beim niedrigsten F-Zentren Übergang an zwei Normalschwingungen des Gitters koppelt, und nur im statischen Fall, d.h. also für ruhendes Gitter, den Pekarschen Ansatz verwendet. Der Versuch einer Gesamtheorie sämtlicher elektronischer Prozesse an Störzentren auf atomistischer und quantenmechanischer Grundlage wurde bisher nur von Stumpf ⁵⁾ unternommen. Die von Stumpf entwickelte Konzeption soll auch der theoretische Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit sein.

Wir denken uns den vorgegebenen Realkristall überschneidungsfrei aus Mikroblöcken zusammengesetzt, deren jeder genau ein Störzentrum enthält. Bei den üblichen Störstellenkonzentrationen kann man meist die Vorgänge

in den einzelnen Mikroblöcken als voneinander unabhängig betrachten. Wir setzen hier diese Unabhängigkeit voraus: Die Mikroblöcke treten dann als statistisches Ensemble in Erscheinung.

Die Störstellenelektronen sind als geladene Teilchen einmal an das elektromagnetische Feld, zum andern durch ihre verschiedenen Wechselwirkungen an die übrigen Elektronen und die Atomkerne des Mikroblocks gekoppelt. Wenn die Störstellenelektronen durch Einstrahlen von Licht geeigneter Frequenz in angeregte Zustände versetzt werden, können sie im Laufe der Zeit, wie sich aus Messungen der Quantenausbeute erschließen läßt, entweder strahlungslos oder strahlend in den Grundzustand zurückfallen. Während die Theorie des strahlenden Zerfalls angeregter Störeelektronenzustände weitgehend bekannt ist und die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergibt, treten bei der Theorie strahlungsloser elektronischer Prozesse noch Schwierigkeiten insofern auf, als die errechneten Übergangswahrscheinlichkeiten wesentlich kleiner ausfallen als die indirekt aus den Experimenten erschlossenen Werte ⁶⁾.

Nach einem Satz von Fock und Krylow ⁷⁾ können diskrete Zustände quantenmechanisch genau dann zerfallen, d.h. irreversibel in niedrigere Zustände übergehen, wenn diese Zustände durch einen Wechselwirkungsoperator an kontinuierliche Eigenzustände gekoppelt sind, so daß das Spektrum des Gesamtsystems kontinuierlich ist. So z.B. zerfällt ein angeregter Zustand des Wasserstoffatoms unter Photonenaussendung, weil die Kopplung des Elektrons an das elektromagnetische Feld bewirkt, daß das Spektrum des Gesamtsystems - Wasserstoffatom plus Strahlungsfeld - kontinuierlich ist. Wenn dagegen das Gesamtsystem einen Hamiltonoperator mit diskretem Spektrum besitzt, führt es lediglich Oszillationen aus, und die Besetzungswahrscheinlichkeit eines bestimmten diskreten Ausgangszustandes bleibt im Verlauf der Zeit stets verschieden von Null.

Da die angeregten elektronischen Zustände des Mikroblocks jedenfalls an das Strahlungsfeld gekoppelt sind, ist ihr strahlender Zerfall leicht zu erklären. Sofern aber solche elektronischen Zustände des Mikroblocks existieren, aus denen aufgrund optischer Auswahlregeln keine Strahlungsübergänge möglich sind, könnten diese nach dem Satz von Fock und Krylow nur zerfallen, wenn das Spektrum des Mikroblocks für sich allein - wenigstens in sehr guter Näherung - kontinuierlich wäre. Es wird in dieser

Arbeit gezeigt werden, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Wir gehen davon aus, daß die Ionen stabile Untersysteme des Mikroblocks sind. Deshalb führen wir für jedes Ion Schwerpunkts- und für seine einzelnen Elektronen Relativkoordinaten ein. Der Hamiltonoperator für die Störstellenelektronen - soweit sie nicht einem Ion zugeordnet werden können - und die durch die Relativkoordinaten beschriebenen Elektronen seien nun für beliebige Ionenschwerpunktslagen - soweit die Stabilität des Kristalls noch gewährleistet ist - diagonalisiert. Dabei sind dessen Eigenwerte noch von den Ionenschwerpunktslagen als Parameter abhängig. Entwickelt man nun diese Eigenwerte um die mittleren Ionenschwerpunktslagen für den jeweiligen Elektronenzustand und bricht die Entwicklung nach dem in den Auslenkungen quadratischen Glied ab, so kann man dieses als potentielle Energie für die Ionenbewegung auffassen: Wir erhalten dadurch für jeden Elektronenzustand eine eigene Ionenbewegungsgleichung. Multiplizieren wir nun eine Eigenfunktion der Elektronenbewegungsgleichung mit einer zum selben Elektronenzustand gehörenden Lösung der Ionenbewegungsgleichung, so erhalten wir den Ansatz der adiabatischen Kopplung von Elektronen- und Ionenschwerpunktsbewegung⁸⁾ in Analogie zum üblichen Ansatz der adiabatischen Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung⁹⁾. In der Darstellung durch diesen Ansatz zerfällt der Hamiltonoperator des Mikroblocks in einen diagonalen Teil, dessen Eigenwerte mit denen der Ionenbewegungsgleichung zusammenfallen, und drei Störoperatoren: Zwei der Störoperatoren sind unmittelbare Folge des Ansatzes der adiabatischen Kopplung und beschreiben strahlungslose elektronische Übergänge im Mikroblock, der dritte faßt die anharmonischen Gitterwechselwirkungen zusammen und induziert strahlungslose Übergänge zwischen solchen Ionenzuständen, die ein und demselben Elektronenzustand zugeordnet sind.

Außer den strahlungslosen elektronischen und den anharmonischen Gitter-Übergängen gibt es wegen der Kopplung der Elektronen wie der Ionen an das Strahlungsfeld noch strahlende elektronische und strahlende Gitter-Übergänge.

Wenn nun ein angeregter Zustand unseres Gesamtsystems - Mikroblock plus Strahlungsfeld - existiert, von dem aus aufgrund optischer Auswahlregeln kein Strahlungsübergang in den Grundzustand möglich ist, muß dessen Zerfall strahlungslos erfolgen. Insbesondere diesen Zerfall wollen wir in dieser Arbeit zu deuten versuchen. Dabei gehen wir von der theoretisch erwiesenen

Tatsache aus, daß im allgemeinen das Spektrum des Hamiltonoperators der Ionenbewegung im gestörten Kristall aus einem diskreten und einem quasikontinuierlichen Anteil besteht. Der diskrete Anteil beschreibt lokalisierte Störschwingungen, der quasikontinuierliche Anteil setzt sich aus idealen Gitterschwingungen und solchen Schwingungen zusammen, die durch deren Streuung am Störzentrum entstehen. Durch die anharmonischen Kristallwechselwirkungen sind aber die diskreten Zustände an die quasikontinuierlichen gekoppelt, so daß der exakte Hamiltonoperator der Gitterschwingungen quasikontinuierlich wird. Damit sind die Voraussetzungen des Satzes von Fock und Krylow wenigstens näherungsweise erfüllt: die lokalisierten Schwingungszustände können zerfallen. Je langsamer nun dieser Zerfall erfolgt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose elektronische Übergänge. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten, sowie auch die Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende elektronische Prozesse werden wir in dieser Arbeit mit Hilfe der Quantentheorie zerfallender Zustände gewinnen.

Legt man nun ein von Stumpf ¹⁰⁾ vorgeschlagenes Kristallmodell zugrunde, kann man qualitativ - und, wie sich zeigt, in erster Näherung sogar quantitativ - auf die an sich notwendige, aber i.a. äußerst schwierige Lösung der Ionenbewegungsgleichung des gestörten Kristalls verzichten. Im Rahmen dieses Modells werden insbesondere die diskreten, d.h. die lokalisierten Gitterschwingungen, durch die quasidiskreten Schwingungen des als vollständig entartet angenommenen optisch-longitudinalen Zweiges des - näherungsweise - ideal schwingenden Gitters ersetzt. Ein angeregter Elektron-Gitter-Zustand kann dann entweder durch Aussenden eines Photons strahlend oder durch Erzeugen zweier akustischer Phononen strahlungslos zerfallen. Mit dieser Annahme lassen sich optische und strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten für sämtliche Übergangsarten auch praktisch berechnen.

Es ist auch möglich, auf der Grundlage des Kristallmodells reaktionskinetische Gleichungen für strahlende und strahlungslose elektronische Prozesse abzuleiten. Die in diesen Gleichungen auftretenden differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten speziell für strahlungslose elektronische Übergänge stimmen mit jenen überein, die Stumpf ¹⁰⁾ auf mehr heuristischem Wege gefunden hat. Stumpf konnte mit deren Hilfe eine mit experimentellen Ergebnissen harmonisierende Reaktionskinetik für strahlungslose Elektron-Defektelektron Rekombinationen durchrechnen ¹¹⁾.

§ 1 Quantenmechanik des Mikroblocs

Ein in Gedanken aus einem makroskopischen Kristall herausgelöster Mikrobloc möge mit seiner Umgebung nur durch ein elektromagnetisches Strahlungsfeld in Wechselwirkung stehen. Der Mikrobloc sei so groß, daß die am Störzentrum ablaufenden Vorgänge, die wir beschreiben wollen, in guter Näherung von den Randbedingungen unabhängig sein sollen, so daß diese jeweils im Hinblick auf eine möglichst einfache Darstellung zweckmäßig ausgewählt werden können. K sei der Hamiltonoperator des Mikroblocs, S der des freien Strahlungsfeldes und I der Operator der Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfeld und sämtlichen Elektronen und Atomkernen des kristallinen Mikroblocs. Dann gilt für den Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$(1.1) \quad H = K + S + I \quad .$$

Wir untersuchen zunächst K genauer. Eine Besonderheit unseres Mikroblocs ist, daß er sich - von der Störstelle eventuell abgesehen - aus Ionen aufbauen läßt: Auch im Kristall sind Elektronen und Kerne jeweils so fest aneinander gebunden, daß man die Ionen als stabile Untersysteme des Kristalls betrachten kann. Sei $\mathcal{R}_j$ der Ortsoperator des j -ten Kerns, dann wollen wir die z_j Elektronen dieses Ions durch die Ortsoperatoren $\mathcal{K}_{ij}$ bezeichnen. Strahlt man nun in den Mikrobloc Licht ein, so werden - je nach der gewählten Frequenz - die Ionen, eventuelle Störstellenelektronen, die keinem Kern zugeordnet werden können und deren Ortsoperatoren $\mathcal{K}_s$ sein sollen, oder die in regulären Ionen oder Fremdionen gebundenen Elektronen angeregt, da das elektromagnetische Strahlungsfeld direkt an geladene Teilchen gekoppelt ist. Von der Möglichkeit direkter Kernanregungen wollen wir in dieser Arbeit absehen. Sei V die Wechselwirkung sämtlicher Elektronen und Kerne untereinander, dann hat K jedenfalls die Gestalt

$$(1.2) \quad K = \sum_j \left\{ -\frac{1}{2m} \sum_i \Delta(\mathcal{K}_{ij}) - \frac{1}{2m_j} \Delta(\mathcal{R}_j) \right\} - \frac{1}{2m} \sum_s \Delta(\mathcal{K}_s) + V \quad .$$

Wegen der starken, auch durch die Lichteinstrahlung meist nicht gelösten Bindung zwischen den Elektronen und dem zugehörigen Kern eines Ions, führen wir für das Ion mit der Kernlage $\mathcal{R}_j$ und den z_j Elektronen mit den Ortsvektoren

$\mathcal{K}_{ij}$ Schwerpunkts- und Relativkoordinaten ¹²⁾ ein:

$$(1.3) \quad \varphi_{ij} := \mathcal{K}_{ij} - \mathcal{R}_j, \quad \mathcal{X}_j := M_j^{-1} (m_j \mathcal{R}_j + m \sum_{i=1}^Z \mathcal{K}_{ij}), \quad M_j := m_j + Z_j m,$$

$$\nabla(\mathcal{K}_{ij}) = \frac{m}{M_j} \nabla(\mathcal{X}_j) + \nabla(\varphi_{ij}), \quad \nabla(\mathcal{R}_j) = \frac{m_j}{M_j} \nabla(\mathcal{X}_j) - \sum_i \nabla(\varphi_{ij}).$$

Setzt man (1.3) in (1.2) ein, so entsteht

$$(1.4) \quad K = \sum_s \frac{1}{2m} p_s^2 + \sum_j \left\{ \sum_i \frac{1}{2m} p_{ij}^2 + \frac{1}{2M_j} p_j^2 + \frac{1}{m_j} \sum_{i,i'} p_{ij} p_{i'j} \right\} + V$$

mit

$$(1.5) \quad p_s := -i \nabla(\mathcal{K}_s), \quad p_{ij} := -i \nabla(\varphi_{ij}), \quad p_j := -\nabla(\mathcal{X}_j).$$

Da wir von der qualitativen Vorstellung ausgehen, daß das elektromagnetische Feld bei Einstrahlung in den Mikroblick entweder das aus sämtlichen Ionen gebildete Untersystem oder aber das Untersystem, dem alle Elektronen angehören, anregt, wollen wir zunächst das System der Elektronen betrachten, dem wir den Hamiltonoperator K^e mit

$$(1.6) \quad K^e := \sum_s \frac{1}{2m} p_s^2 + \sum_j \left\{ \sum_i \frac{1}{2m} p_{ij}^2 + \frac{1}{m_j} \sum_{i,i'} p_{ij} p_{i'j} \right\} + V$$

zuordnen. Wegen $[K^e, \mathcal{X}_j] = 0$ für alle j ist K^e simultan mit den Ortsoperatoren $\mathcal{X}_j$ der Ionen zu diagonalisieren. Deshalb gilt für die Eigenwerte und Eigenvektoren von K^e

$$(1.7) \quad K^e |n \mathcal{X}'\rangle = \mathcal{U}^n(\mathcal{X}') |n \mathcal{X}'\rangle.$$

n und $\mathcal{X}'$ sind Abkürzungen für Mengen von Quantenzahlen: $n := \{n_r\}$ und $\mathcal{X}' := \{\mathcal{X}'_j\}$. In der Ortsraumdarstellung hat (1.7) die Gestalt

$$(1.8) \quad \left\{ -\frac{1}{2m} \sum_s \Delta(\mathcal{K}_s) - \sum_j \left[\frac{1}{2m} \sum_i \Delta(\varphi_{ij}) + \frac{1}{m_j} \sum_{i,i'} \nabla(\varphi_{ij}) \nabla(\varphi_{i'j}) \right] + V \right\} \psi_n(\mathcal{K}, \varphi, \mathcal{X}) = \mathcal{U}^n(\mathcal{X}') \psi_n(\mathcal{K}, \varphi, \mathcal{X}).$$

Die $\mathcal{X}_j$ spielen dabei die Rolle von Parametern. Wir denken uns hinfert (1.8) durch reelle Funktionen für alle solche Parameterwerte $\mathcal{X}_j$ gelöst, für welche der Kristall noch existiert. Die Eigenvektoren bzw. Eigenfunktionen mögen bereits orthonormiert sein.

Wegen $[K, \mathcal{X}_j] \neq 0$ ist $|n \mathcal{X}'\rangle$ -simultan Eigenvektor von K^e und den Ortsoperatoren der Ionen - kein Eigenvektor von K . Nach den Regeln der Quantenmechanik hat man alsdann eine Linearkombination der Art

$$(1.9) \quad |\Psi_n[\tilde{\varphi}^n]\rangle := \int |n \mathcal{X}'\rangle \tilde{\varphi}^n(\mathcal{X}') d\mathcal{X}'$$

mit noch zu bestimmenden "Koeffizienten" $\tilde{\varphi}^n(\mathcal{X}')$ zu bilden. Die Hilbertvektoren $|\Psi_n\rangle$ sind deshalb Funktionale der $\tilde{\varphi}^n(\mathcal{X}')$. In der Ortsraumdarstellung lautet (1.9)

$$(1.10) \quad \Psi_n(r, \varphi, \mathcal{X}) = \int \psi_n(r, \varphi, \mathcal{X}) \tilde{\varphi}^n(\mathcal{X}) \quad .$$

(1.10) bedeutet nichts anderes als den Ansatz der adiabatischen Kopplung von Elektronen- und Ionenschwerpunktsbewegung; in der Literatur ist es allerdings üblich, die Bewegung von Elektronen und Kernen durch einen (1.10) analogen Ausdruck zu koppeln ¹³⁾.

Man prüft leicht nach, daß (1.10) keine Eigenfunktion des Hamiltonoperators K ist. n ist also ebenfalls keine "gute" Quantenzahl, und um eine exakte Wellenfunktion zu erhalten, müßten wir in (1.9) nicht nur über $\mathcal{X}'$, sondern auch über n summieren. Da aber elektromagnetische Wechselwirkungen u.a. direkt an den Kristallelektronen angreifen, liegt die Annahme nahe, daß man die Besetzungswahrscheinlichkeit bestimmter elektronischer Zustände - insbesondere etwa solche lokal angeregter Störstellenelektronen - experimentell bestimmen kann. Es ist deshalb sinnvoll, die bestmögliche Information über den Zustand von K zu fordern, welche sich mit der Nebenbedingung vereinbaren läßt, daß man mit Hilfe einer Messung Besetzungswahrscheinlichkeiten der durch (1.9) charakterisierten elektronischen Zustände erhält. Dies bedeutet aber, daß wir die genaue Gestalt der Zustände (1.9) durch ein Variationsverfahren gewinnen müssen, d.h. es gilt, $\langle \Psi_n | K | \Psi_n \rangle$ zu minimalisieren. Dabei ergibt sich $\tilde{\varphi}^n(\mathcal{X})$ als Lösung des Eigenwertproblems von

$$(1.11) \quad K^n := \sum_j \frac{1}{2M_j} p_j^2 + G^n(\mathfrak{X})$$

mit

$$(1.12) \quad G^n(\mathfrak{X}) := U^n(\mathfrak{X}) + \sum_j \frac{1}{2M_j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{e} \, \psi_n \mathbf{p}_j^2 \psi_n$$

Bei der Herleitung ¹³⁾ von (1.11) wird berücksichtigt, daß die Eigenfunktionen von (1.8) reell angenommen werden können. (1.11) betrachten wir als Hamiltonoperator der Ionenbewegung; die potentielle Energie $G^n(\mathfrak{X})$ hängt noch vom Zustand des Elektronensystems ab. Für jeden Zustand n , für welchen der Kristall noch existiert, gilt im Grundzustand $\tilde{\varphi}_0^n$ von (1.11) $\mathfrak{X}_j^n := \langle \tilde{\varphi}_0^n | \mathfrak{X}_j | \tilde{\varphi}_0^n \rangle$. Entwickeln wir $G^n(\mathfrak{X})$ um diese mittleren Ionenlagen, so erhalten wir

$$(1.13) \quad \begin{aligned} G^n(\mathfrak{X}) = & G^n + \sum_j \frac{1}{j} G_j^n (\mathfrak{X}_j - \mathfrak{X}_j^n) + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{2}{jj'} G_{jj'}^n (\mathfrak{X}_j - \mathfrak{X}_j^n)(\mathfrak{X}_{j'} - \mathfrak{X}_{j'}^n) + \\ & + \frac{1}{6} \sum_{j,j',j''} \frac{3}{jj'j''} G_{jj'j''}^n (\mathfrak{X}_j - \mathfrak{X}_j^n)(\mathfrak{X}_{j'} - \mathfrak{X}_{j'}^n)(\mathfrak{X}_{j''} - \mathfrak{X}_{j''}^n) + \dots \end{aligned}$$

Für die Lösungen der zur potentiellen Energie (1.13) gehörigen Ionenbewegungsgleichung gilt sodann, daß notwendigerweise mit der Definition von $\mathfrak{X}_j^n$ die Gleichung

$$(1.14) \quad G_j^n = \nabla(\mathfrak{X}_j) G^n(\mathfrak{X}) \Big|_{\mathfrak{X}^n} = 0, \quad \mathfrak{X}^n := \{ \mathfrak{X}_j^n \},$$

erfüllt sein muß. Man sieht dies folgendermaßen ein. Es sei $\tilde{\mathfrak{X}}_j^n$ eine Lösung von (1.14) ungleich $\mathfrak{X}_j^n$, dann gilt wegen der maximalen Symmetrie des Grundzustands $\langle \tilde{\varphi}_0^n | \mathfrak{X}_j - \tilde{\mathfrak{X}}_j^n | \tilde{\varphi}_0^n \rangle = 0$. Daraus folgt

$\langle \tilde{\varphi}_0^n | \mathfrak{X}_j | \tilde{\varphi}_0^n \rangle = \tilde{\mathfrak{X}}_j^n$. Andererseits wurde aber $\mathfrak{X}_j^n$ gerade durch diesen Erwartungswert definiert, d.h. $\tilde{\mathfrak{X}}_j^n = \mathfrak{X}_j^n$. (1.14) kann man daher für die praktische Berechnung der Gleichgewichtslagen des Ionengitters verwenden.

Betrachten wir in (1.13) die Glieder dritter und höherer Ordnung als Störterme, so entsteht bei Einsetzen von (1.13) in (1.11) der Hamiltonoperator

$$(1.15) \quad \overset{\circ}{K}^n := \sum_j \frac{1}{2M_j} p_j^2 + \overset{\circ}{G}^n + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \overset{\circ}{G}_{jj'}^n (\mathfrak{E}_j - \mathfrak{E}_j^n)(\mathfrak{E}_{j'} - \mathfrak{E}_{j'}^n) ,$$

wobei für die zugehörigen Eigenfunktionen (1.14) ebenfalls erfüllt ist. Die Eigenwerte des Hamiltonoperators (1.15) und die zugehörigen Eigenfunktionen indizieren wir zunächst allgemein mit dem Index m , so daß gilt

$$(1.16) \quad \overset{\circ}{K}^n \varphi_m^n (\mathfrak{E} - \mathfrak{E}^n) = E_m^n \varphi_m^n (\mathfrak{E} - \mathfrak{E}^n) .$$

Die durch (1.16) bestimmten Funktionen φ_m^n mit $m := \{m_r\}$ können wir reell und orthonormiert annehmen. Ersetzen wir in (1.10) $\tilde{\varphi}^n$ durch φ_m^n , so erhalten wir

$$(1.17) \quad \Psi_{nm}(\mathfrak{x}, \varphi, \mathfrak{E}) = \psi_n(\mathfrak{x}, \varphi, \mathfrak{E} - \mathfrak{E}^n) \varphi_m^n (\mathfrak{E} - \mathfrak{E}^n) .$$

Wendet man (1.4) auf (1.17) an, so ergibt sich nach skalarer Multiplikation mit $\Psi_{n'm'}^* \equiv \Psi_{nm}$

$$(1.18) \quad K_{n'm', nm} = \delta_{n'n} \delta_{m'm} E_m^n + K_{n'm', nm}^t + K_{n'm', nm}^a .$$

Gl. (1.18) ist diejenige Darstellung der Operatorgleichung

$$(1.19) \quad K = \overset{\circ}{K} + \overset{t}{K} + \overset{a}{K} := \overset{\circ}{K} + \overset{1}{K} ,$$

in der $\overset{\circ}{K}$ diagonal ist. Die Matrixelemente der Störoperatoren $\overset{t}{K}$ und $\overset{a}{K}$ haben die Gestalt

$$(1.20) \quad \begin{aligned} \overset{t}{K}_{n'm', nm} &= (1 - \delta_{n'n}) \int d\mathfrak{x} d\varphi d\mathfrak{E} \psi_n \varphi_{m'}^{n'} \left[\left(\sum_j \frac{p_j^2}{2M_j} + \psi_n \right) \varphi_m^n + \right. \\ &\quad \left. + \sum_j \frac{1}{M_j} (p_j + \psi_n) (p_j \varphi_m^n) \right] \end{aligned}$$

und mit

$$(1.21) \quad \overset{a}{K} := K^n - \overset{o}{K}^n,$$

$$(1.22) \quad \overset{a}{K}_{n'm',nm} = \delta_{n'n} \int d\mathfrak{X} \varphi_{m'}^n \overset{a}{K} \varphi_m^n.$$

Die Matricelemente (1.20) bewirken elektronische Übergänge, in deren Gefolge wegen der durch (1.17) bedingten starken Kopplung zwischen Elektronen- und Ionenbewegung auch Übergänge im Untersystem der Gitterionen auftreten. Den Elementen (1.22) sind Übergänge im System der Kristallionen zugeordnet, die von den anharmonischen Gitterwechselwirkungen herrühren. Die durch (1.20) und (1.22) hervorgerufenen Übergänge sind kristalleigene Prozesse, die ohne Mitwirkung des elektromagnetischen Feldes und somit strahlungslos verlaufen.

Jeder durch eine Absorption direkt angeregte elektronische Zustand kann wegen seiner Kopplung an den Grundzustand des elektromagnetischen Feldes spontan unter Aussendung eines Photons zerfallen; auch eine Untermenge angeregter Ionenzustände kann so zerfallen. Deshalb muß das Strahlungsfeld S und dessen Wechselwirkung mit den Elektronen $\overset{e}{I}$ bzw. den Ionen $\overset{i}{I}$ grundsätzlich in unsere Betrachtung mit einbezogen werden.

Die Gesamtenergie des Zustandes des freien elektromagnetischen Strahlungsfeldes - die Energie des Vakuums denken wir uns gleich Null gesetzt - mit $\nu_{k,n}$ Photonen vom Impuls k und der Polarisation n ist durch

$$(1.23) \quad E(\{\nu_{k,n}\}) = \sum_{k,n} c|k| \nu_{k,n}, \quad \nu_{k,n} = 0, 1, 2, \dots$$

gegeben; dabei denken wir uns für das Feld periodische Randbedingungen in einem Würfel vom Volumen L^3 , so daß

$$(1.24) \quad k = \frac{2\pi}{L} k^\alpha, \quad k^\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

gilt. Bezeichnen wir die Eigenvektoren des freien Strahlungsfeldes mit $|\{\nu_{k,n}\}\rangle$, so können wir folgendermaßen schreiben:

$$(1.25) \quad H |nm; \nu\rangle = \overset{o}{E}_m^n(\nu) |nm; \nu\rangle, \quad \nu := \{\nu_{k,n}\},$$

mit

$$(1.26) \quad \overset{o}{H} := \overset{o}{K} + S, \quad E_m^n(v) := E_m^n + E(v), \quad |nm; v\rangle := |nm\rangle \otimes |v\rangle.$$

Für das Gesamtsystem haben wir anstelle von (1.1) mit

$$(1.27) \quad \overset{1}{H} := \overset{t}{K} + \overset{a}{K} + \overset{e}{I} + \overset{i}{I}$$

folgende Beziehung zu setzen:

$$(1.28) \quad H = \overset{o}{H} + \overset{1}{H}.$$

Da der Hamiltonoperator (1.28) in der Darstellung durch die Eigenvektoren $|nm; v\rangle$ von $\overset{o}{H}$ nicht diagonal ist, sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände $|nm; v\rangle$ nicht stationär.

Im nächsten Paragraphen soll das Spektrum der Ionenbewegungsgleichung (1.16), das mit dem Spektrum von $\overset{o}{K}$ identisch ist, näher untersucht werden.

§ 2 Zum Spektrum der Ionenbewegungsgleichung

Der Hamiltonoperator $\overset{\circ}{K}^n$ aus (1.15) lautet in Komponentenschreibweise

$$(2.1) \quad \overset{\circ}{K}^n = \sum_{j,\alpha} \frac{1}{2M_j} (P_j^\alpha)^2 + \overset{\circ}{G}^n + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \sum_{\alpha\alpha'} \overset{2}{G}^{njj'}_{\alpha\alpha'} (X_j^\alpha - X_j^{n\alpha}) (X_{j'}^{\alpha'} - X_{j'}^{n\alpha'})$$

Ersetzen wir die sogenannten Kopplungsparameter $\overset{2}{G}^{njj'}_{\alpha\alpha'}$ durch die Elemente $D^{njj'}_{\alpha\alpha'}$, welche die dynamische Matrix des Kristalls bilden und durch

$$(2.2) \quad D^{njj'}_{\alpha\alpha'} := M_j^{\frac{1}{2}} \overset{2}{G}^{njj'}_{\alpha\alpha'} M_{j'}^{\frac{1}{2}}$$

definiert sind, sowie die Auslenkungen $X_j^\alpha - X_j^{n\alpha}$ durch die reduzierten Auslenkungen

$$(2.3) \quad Y_j^{n\alpha} := M_j^{\frac{1}{2}} (X_j^\alpha - X_j^{n\alpha}) ,$$

dann entsteht aus (2.1)

$$(2.4) \quad \overset{\circ}{K}^n = - \sum_j \sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial Y_j^{n\alpha 2}} + \overset{\circ}{G}^n + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \sum_{\alpha\alpha'} D^{njj'}_{\alpha\alpha'} Y_j^{n\alpha} Y_{j'}^{n\alpha'} .$$

Der transformierte Hamiltonoperator (2.4) läßt sich nun diagonalisieren, wenn das Eigenwertproblem der dynamischen Matrix D^n gelöst ist. Für N Ionen ergibt das Eigenwertproblem

$$(2.5) \quad \sum_{j'} \sum_{\alpha'} D^{njj'}_{\alpha\alpha'} \xi_{\alpha'}^{nj'} - (\omega^n)^2 \xi_\alpha^{nj} = 0$$

für jeden Zustand n $3N$ Eigenwerte $(\omega_t^n)^2$. Die Eigenvektoren ξ_α^{njt} sind - bis auf einen Faktor - nur dann eindeutig bestimmt, wenn die Eigenwerte alle voneinander verschieden sind; aus Symmetriegründen wird dies auch im Realkristall im allgemeinen nicht der Fall sein. Immer lassen sich aber die Eigenvektoren so wählen, daß die folgenden Relationen gelten:

$$(2.6) \quad \sum_j \sum_\alpha \xi_\alpha^{njt} \xi_\alpha^{nj't'} = \delta_{tt'} , \quad \sum_t \xi_\alpha^{njt} \xi_{\alpha'}^{nj't} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} .$$

Mit Hilfe eines Satzes von Eigenvektoren ξ_{α}^{njt} können wir Normalkoordinaten Q_t^n und die dazu kanonisch konjugierten Impulse P_t^n einführen:

$$(2.7) \quad Q_t^n = \sum_j \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^{njt} Y_j^{n\alpha}, \quad Y_j^{n\alpha} = \sum_t \xi_{\alpha}^{njt} Q_t^n$$

Durch die Normalkoordinatentransformation (2.7) erhält (2.4) die Gestalt

$$(2.8) \quad \overset{\circ}{K}^n = \frac{1}{2} \sum_t \left[(P_t^n)^2 + (\omega_t^n)^2 (Q_t^n)^2 \right] + \overset{\circ}{G}^n := \overset{\circ}{K}^n(P_t^n, Q_t^n).$$

Der Zusammenhang zwischen den Normalkoordinaten zweier Elektronenzustände n und n' läßt sich mit Hilfe von (2.3), (2.6) und (2.7) angeben

$$(2.9) \quad Q_t^n = \sum_t \left[\sum_j \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^{n'jt'} \xi_{\alpha}^{njt} \right] Q_t^{n'} + \sum_j \sum_{\alpha} M_j^{\frac{1}{2}} \xi_{\alpha}^{njt} (X_j^{n'\alpha} - X_j^{n\alpha}).$$

Wenn die Störung so beschaffen ist, daß die Eigenfrequenzen vom Elektronenzustand wenigstens näherungsweise unabhängig sind, dann existiert ein gemeinsames System von Eigenvektoren für die Zustände n und n' . Mit Hilfe von (2.6) folgt in diesem Falle aus (2.9)

$$(2.10) \quad Q_t^n = Q_t^{n'} + A_t^{nn'} = Q_t^{n'} - A_t^{n'n},$$

wobei

$$(2.11) \quad A_t^{nn'} = \sum_j \sum_{\alpha} M_j^{\frac{1}{2}} \xi_{\alpha}^{njt} (X_j^{n'\alpha} - X_j^{n\alpha})$$

ist. Die Normalkoordinaten sind in diesem Spezialfall nur durch Nullpunktverschiebungen $A_t^{nn'}$ getrennt. Dieser Umstand erlaubt, einfache Störzentrenmodelle praktisch durchrechnen zu können.

Die eigentliche Aufgabe, die es zu bewältigen gilt, besteht in der Lösung des Eigenwertproblems (2.5). Sind nämlich die Eigenwerte und die Eigenvektoren bekannt, dann kann man (2.8) als System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren sofort lösen. Zunächst schreiben wir (2.5) um:

$$(2.12) \quad \sum_{j', \alpha'} D_{\alpha\alpha'}^{jj'} \xi_{\alpha'}^{nj'} - (\omega^n)^2 \xi_{\alpha}^{nj} = \sum_{j', \alpha'} S_{\alpha\alpha'}^{jj'} \xi_{\alpha'}^{nj'}.$$

$D_{\alpha\alpha'}^{jj'}$ bedeutet die dynamische Matrix des Idealkristalls, $S_{\alpha\alpha'}^{jj'}$ beschreibt den Einfluß des Störzentrums.

Bei einem unendlichen Kristall muß $D_{\alpha\alpha'}^{jj'}$ streng translationsinvariant sein; für einen endlichen Kristall gilt dies nur, solange Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind. Die strenge Translationsinvarianz kann zur Vereinfachung des Eigenwertproblems (2.12) ausgenutzt werden. Um diese Invarianz deutlich zu machen, gehen wir von der in den j, j' durchindizierten Schreibweise zu einer geeigneten vektoriellen über. In einem Raumgitter, in dessen Elementarzelle sich s Ionen befinden, kann man jeden Gitterpunkt durch Vektoren der Gestalt

$$(2.13) \quad \mathcal{R}(\vec{h}_\mu) := h^1 v_1 + h^2 v_2 + h^3 v_3 + \mathcal{R}^\mu, \quad \mu = 1, 2, \dots, s$$

darstellen; dabei sind die v_i die Basisvektoren des primitiven Gitters, die ganzen Zahlen h^i sind die Koordinaten eines Gittervektors, sowie die $\mathcal{R}^\mu$ Ortsvektoren der Ionen innerhalb einer Elementarzelle. Statt (3.12) erhalten wir sodann

$$(2.14) \quad \sum_{h', \mu, \alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\vec{h}, \vec{h}') \xi_{\alpha'}^n(\vec{h}') - (\omega^n)^2 \xi_\alpha^n(\vec{h}) = \sum_{h', \mu, \alpha'} S_{\alpha\alpha'}^n(\vec{h}, \vec{h}') \xi_{\alpha'}^n(\vec{h}').$$

Wegen der Translationsinvarianz des Idealkristalls gilt

$$(2.15) \quad D_{\alpha\alpha'}(\vec{h} + \vec{l}, \vec{h}' + \vec{l}) = D_{\alpha\alpha'}(\vec{h}, \vec{h}')$$

wenn $\vec{l}$ ebenfalls ein Vektor des primitiven Gitters ist. Wäre S^n identisch Null, dann ließen sich die Eigenvektoren von (3.14) in Form ebener Wellen¹⁴⁾ schreiben

$$(2.16) \quad \xi_\alpha(\vec{h} | \vec{s}) = \frac{1}{\sqrt{sN}} e_{\alpha\mu}(\vec{s}) e^{i\vec{h} \cdot \mathcal{R}(\vec{h}_\mu)}$$

Dabei haben wir den unendlichen Kristall in Periodizitätsvolumina mit je N Elementarzellen eingeteilt, was als Ersatz für einen endlichen Mikroblock mit sN Ionen betrachtet werden kann. Der Wellenzahlvektor $\vec{h}$ ist ein Vektor des reziproken Gitters. Die Vektoren mit den Komponenten $e_{\alpha\mu}(\vec{s})$ mit

$\mathcal{G} = 1, 2, \dots, 3s$ heißen Polarisationsvektoren; drei von ihnen beschreiben solche Gitterschwingungen, die beim Grenzübergang zum isotropen Kontinuum den longitudinalen und den transversalen akustischen Wellen entsprechen. Die "akustischen" Gitterschwingungen haben im Grenzfall $k \rightarrow 0$ eine verschwindende Frequenz. Die übrigen Polarisationsvektoren sind Gitterschwingungen mit nicht verschwindender Grenzfrequenz zugeordnet, die mit optischen Effekten zusammenhängen und deshalb kurz als "optische" Gitterschwingungen bezeichnet werden¹⁵⁾.

Die Orthonormierungsrelationen für die Eigenvektoren (2.16) lauten

$$(2.17) \sum_{k, \mu, \alpha} \xi_{\alpha}^* \left(\frac{k}{\mu} \middle| \frac{k}{\mathcal{G}} \right) \xi_{\alpha} \left(\frac{k'}{\mu'} \middle| \frac{k'}{\mathcal{G}'} \right) = \delta_{kk'} \delta_{\mathcal{G}\mathcal{G}'} \delta_{\mu\mu'}; \sum_{\mu, \alpha} e_{\alpha\mu}^* \left(\frac{k}{\mathcal{G}} \right) e_{\alpha\mu} \left(\frac{k}{\mathcal{G}} \right) = s \delta_{\mathcal{G}\mathcal{G}'}$$

und die Vollständigkeitsrelationen

$$(2.18) \sum_{k, \mathcal{G}} \xi_{\alpha}^* \left(\frac{k}{\mu} \middle| \frac{k}{\mathcal{G}} \right) \xi_{\alpha'} \left(\frac{k'}{\mu'} \middle| \frac{k'}{\mathcal{G}'} \right) = \delta_{kk'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\alpha\alpha'}; \sum_{\mathcal{G}} e_{\alpha\mu}^* \left(\frac{k}{\mathcal{G}} \right) e_{\alpha'\mu'} \left(\frac{k}{\mathcal{G}} \right) = s \delta_{\mu\mu'} \delta_{\alpha\alpha'}$$

Die Lösungen der ungestörten Gleichung (2.14) sind uns nun im Prinzip bekannt. Wir können sie dazu verwenden, um in (2.14) den Anteil des Ideal-kristalls abzuspalten¹⁵⁾. Statt (2.14) wollen wir mit $\vec{\xi}^n := \mathcal{S}^n \vec{\xi}^n$ abkürzend schreiben:

$$(2.14a) \quad D \vec{\xi}^n - (\omega^n)^2 \vec{\xi}^n = \mathcal{S}^n \vec{\xi}^n = \vec{\xi}^n.$$

Skalare Multiplikation von (2.14a) mit $\vec{\xi}$ liefert wegen $(\vec{\xi}, D \vec{\xi}^n) = (D \vec{\xi}, \vec{\xi}^n) = \omega^2 (\vec{\xi}, \vec{\xi}^n)$

$$(2.19) \quad (\omega^2 \left(\frac{k}{\mathcal{G}} \right) - (\omega^n)^2) (\vec{\xi} \left(\frac{k}{\mathcal{G}} \right), \vec{\xi}^n) = (\vec{\xi} \left(\frac{k}{\mathcal{G}} \right), \vec{\xi}^n).$$

Entwickeln wir die Lösung $\vec{\xi}^n$ nach Lösungen der ungestörten Gleichung

$$(2.20) \quad \vec{\xi}^n = \sum_{k', \mathcal{G}'} \left(\vec{\xi} \left(\frac{k'}{\mathcal{G}'} \right), \vec{\xi}^n \right) \vec{\xi} \left(\frac{k'}{\mathcal{G}'} \right),$$

so ergibt sich aus (2.19) und (2.20)

$$(2.21) \quad \vec{\xi}^n = \sum_{k', \mathcal{G}'} \frac{(\vec{\xi} \left(\frac{k'}{\mathcal{G}'} \right), \vec{\xi}^n)}{\omega^2 \left(\frac{k'}{\mathcal{G}'} \right) - (\omega^n)^2} \vec{\xi} \left(\frac{k'}{\mathcal{G}'} \right),$$

bzw. in Komponentenschreibweise

$$(2.22) \quad \xi_{\alpha}^n(\mu) = \sum_{\mu', \mu', \alpha'} \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^n(\mu\mu') \xi_{\alpha'}^n(\mu')$$

wobei

$$(2.23) \quad \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}^n(\mu\mu') := \sum_{k', \beta'} \frac{\xi_{\alpha}(\mu|k') \xi_{\alpha'}^*(k'|\mu')}{\omega^2(k_{\beta}') - (\omega^n)^2}$$

die "Greensche Funktion" des Problems (2.14) bedeutet. Die (2.14a) angepasste formale Schreibweise lautet:

$$(2.24) \quad \vec{\xi}^n = \mathcal{G}^n(\omega^n)^2 S^n \vec{\xi}^n.$$

(2.24) ist nur eine kompaktere Schreibweise für (2.14a). Ist die Störung so geartet, daß die $S_{\alpha\alpha'}^n(\mu\mu')$ nur für $|\vec{k}|$, die klein gegen die Lineardimensionen des Periodizitätsvolumens sind, wesentlich von Null verschiedene Werte haben, dann braucht man laut (2.22) nur wenige $\vec{\xi}^n \neq 0$ zu bestimmen. (2.22) kann alsdann unmittelbar algebraisch gelöst werden. Für Störungen mit langer Reichweite läßt sich Gl.(2.22) mit Hilfe der Fredholm-Theorie behandeln. Lösungen von (2.22) für Störungen mit kurzer Reichweite findet man bei Ludwig¹⁵⁾, wobei allerdings klassische Ersatzpotentiale für die Ermittlung von S^n zugrundegelegt werden; Untersuchungen über die Fredholm-Lösungen sind im Gange¹⁶⁾. Wir gehen deshalb auf die Lösung von (2.22) hier nicht näher ein.

Für uns ist folgende qualitative Feststellung wichtig: Die Lösung von (3.22) führt im allgemeinen sowohl auf diskrete als auch auf quasikontinuierliche Eigenvektoren. Den diskreten Eigenvektoren entsprechen lokalisierte Schwingungszustände, die quasikontinuierlichen beschreiben ideale Gitterschwingungen und am Störzentrum gestreute Schwingungen.

Nach dem bisher Besprochenen muß der in Normalkoordinaten geschriebene Hamiltonoperator (2.8) additiv in mindestens zwei verschiedene Operatoren zerfallen, nämlich in einen Operator K_1^n , der den lokalisierten Zuständen zugeordnet ist, und einen Operator K_q^n , der die quasikontinuierlichen Zustände beschreibt.

Es sei nun

$$(2.25) \quad \overset{\circ}{K}_{\ell}^n \varphi_{m_{\ell}}^n(Q_{\ell}^n) = E_{m_{\ell}}^n \varphi_{m_{\ell}}^n(Q_{\ell}^n)$$

und

$$(2.26) \quad \overset{\circ}{K}_q^n \varphi_{m_q}^n(Q_q^n) = E_{m_q}^n \varphi_{m_q}^n(Q_q^n) \quad .$$

Es gilt dann für die Eigenfunktionen von

$$(2.27) \quad \overset{\circ}{K}^n = \overset{\circ}{K}_{\ell}^n + \overset{\circ}{K}_q^n \quad ,$$

$$(2.28) \quad \overset{\circ}{K}^n \varphi_{m_{\ell} m_q}^n(Q_{\ell}^n, Q_q^n) = E_{m_{\ell} m_q}^n \varphi_{m_{\ell} m_q}^n(Q_{\ell}^n, Q_q^n) ,$$

mit

$$(2.29) \quad \varphi_{m_{\ell} m_q}^n(Q_{\ell}^n, Q_q^n) := \varphi_{m_{\ell}}^n(Q_{\ell}^n) \varphi_{m_q}^n(Q_q^n)$$

und

$$(2.30) \quad E_{m_{\ell} m_q}^n = E_{m_{\ell}}^n + E_{m_q}^n \quad .$$

§ 3 . Zeitabhängige Prozesse

Der Zustand eines beliebigen quantenmechanischen Systems läßt sich durch seinen Dichteoperator ρ , der oft auch als Dichtematrix oder als statistischer Operator bezeichnet wird, beschreiben. Dabei repräsentiert der Dichteoperator diejenige Menge von Informationen, die notwendig und zugleich hinreichend sind, um den Erwartungswert einer beliebig herausgegriffenen Observablen des Systems zu bestimmen. Sei $\{Q_r\}$ ein vollständiger Satz von Observablen des fraglichen Systems, dann ist der Dichteoperator durch die Menge der Erwartungswerte $\bar{Q}_r$, nämlich durch

$$(3.1) \quad \bar{Q}_r := S\rho(Q_r)$$

definiert, wobei "S" Spurbildung bedeutet. ρ ist hermitisch, weil der Erwartungswert jeder Observablen reell sein muß. Außerdem besitzt der Einheitsoperator den Erwartungswert Eins, so daß sich die Spur von ρ zu Eins ergibt.

Im Heisenberg-Bild hängt ρ nicht von der Zeit ab, im Schrödinger-Bild dagegen ist ρ eine Funktion der Zeit:

$$(3.2) \quad \rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t) ,$$

wobei der Zeit-Entwicklungsoperator $U(t)$ durch die Operatorgleichungen

$$(3.3) \quad i \frac{\partial U}{\partial t} = H U , \quad U(0) = 1$$

erklärt ist. Aus (3.2) und (3.3) folgt die von-Neumann-Gleichung

$$(3.4) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -i(H\rho - \rho H) = -i[H, \rho] ,$$

das differentielle Bewegungsgesetz des Dichteoperators.

Als Spezialfall von (3.1) muß sich die Besetzungswahrscheinlichkeit P_a eines Zustandes ergeben, der durch den Hilbertvektor $|a\rangle$ bzw. durch den auf diesen projizierenden Projektor $|a\rangle\langle a|$ beschrieben wird:

$$(3.5) \quad P_a = S\rho(|a\rangle\langle a|) = \langle a|\rho|a\rangle .$$

Da die Besetzungswahrscheinlichkeit P_a eine zwischen Null und Eins liegende Zahl ist, muß ρ ein positiv definiter Operator sein.

Die maximale Information, die sich bei einer Messung zur Zeit t_0 über ein quantenmechanisches System gewinnen läßt, kann durch die Angabe der Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_a(t_0)$ für ein vollständiges System von normierten Zustandsvektoren $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |a\rangle, \dots$ ausgedrückt werden. Zur Zeit t_0 läßt sich der Dichteoperator deshalb kompakt in folgender Form schreiben:

$$(3.6) \quad \rho(t_0) = \sum_a |a\rangle P_a(t_0) \langle a|, \quad \langle a|a\rangle = 1$$

mit

$$(3.7) \quad \sum_a P_a(t_0) = 1, \quad P_a(t_0) \geq 0.$$

Ist insbesondere $P_a(t_0) = 1$, dann befindet sich das System in einem sogenannten "reinen Zustand": ρ ist gleich dem Projektor $|a\rangle \langle a|$. Sind dagegen mehrere $P_a(t_0)$ ungleich Null, so nennt man den Zustand des Systems ein "Gemisch".

Gl.(3.2) läßt sich mit Hilfe des vollständigen Systems der normierten Zustandsvektoren $|a\rangle$ in eine Matrixgleichung umformen

$$(3.2a) \quad \langle a|\rho(t)|a'\rangle = \sum_{a'',a'''} \langle a|U(t-t_0)|a''\rangle \langle a''|\rho(t_0)|a'''\rangle \langle a'''|U^\dagger(t-t_0)|a'\rangle.$$

Wird speziell zur Zeit t_0 am System eine Messung durchgeführt, durch welche die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_a(t_0)$ bestimmt werden, dann folgt aus (3.2) und (3.6)

$$(3.8) \quad \langle a|\rho(t)|a'\rangle = \sum_{a''} \langle a|U(t-t_0)|a''\rangle P_{a''}(t_0) \langle a''|U^\dagger(t-t_0)|a'\rangle.$$

Soll darüber hinaus Gl.(3.8) die Prognose für den Ausgang einer Messung zur Zeit $t > t_0$ liefern, dann - und nur dann! - darf man sich darauf beschränken, lediglich die Diagonalelemente von $\rho(t)$, also die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_a(t)$, anzugeben: Durch die Messung zur Zeit $t > t_0$ geht nämlich die Kenntnis der Nichtdiagonalelemente von $\rho(t)$ ohnedies verloren! In diesem Spezialfall gewinnen wir also aus (3.8)

$$(3.8a) \quad P_a(t) = \sum_{a'} |\langle a | U(t-t_0) | a' \rangle|^2 P_{a'}(t_0) := \sum_{a'} W_{aa'}(t-t_0) P_{a'}(t_0)$$

mit $W_{aa'}(t-t_0)$ als Übergangswahrscheinlichkeit. Es ist aber falsch, mit Hilfe von (3.8a) allgemein von $P_a(t)$ auf $P_b(t')$ zu schließen, wie von $P_a(t_0)$ auf $P_a(t)$. Aus der allgemeingültigen Beziehung (3.2a) folgt nämlich, daß für die Diagonalelemente von $\rho(t')$ auch die Nichtdiagonalelemente von $\rho(t)$ berücksichtigt werden müssen, nicht nur die Diagonalelemente $P_a(t)$.

Gemäß den Überlegungen in § 1 gehen wir davon aus, daß das Kristallsystem bei einer Messung zur Zeit t_0 durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten der durch die Eigenvektoren von $\hat{H}_0$ gegebenen Zustände charakterisiert wird. Aus (3.6) gewinnen wir deshalb insbesondere für die orthonormierten Vektoren $|n m_l m_q; \nu\rangle$

$$(3.9) \quad \rho(t_0) = \sum_{n m_l m_q} |n m_l m_q; \nu\rangle P_{n m_l m_q; \nu}(t_0) \langle n m_l m_q; \nu|$$

und aus (3.8a) für die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_{n m_l m_q; \nu}(t)$

$$(3.10) \quad P_{n m_l m_q; \nu}(t) = \sum_{n' m'_l m'_q} W_{n m_l m_q; \nu; n' m'_l m'_q; \nu'}(t-t_0) P_{n' m'_l m'_q; \nu'}(t_0)$$

mit

$$(3.11) \quad W_{n m_l m_q; \nu; n' m'_l m'_q; \nu'}(t-t_0) := |\langle n m_l m_q; \nu | U(t-t_0) | n' m'_l m'_q; \nu' \rangle|^2$$

als Übergangswahrscheinlichkeit vom diskreten Zustand $|n' m'_l m'_q; \nu'\rangle$ in den diskreten Zustand $|n m_l m_q; \nu\rangle$. Dabei haben wir berücksichtigt, daß sich das Lichtquantenfeld in einem reinen Zustand befindet.

Vom theoretischen Standpunkt aus sind die von Stumpf¹⁷⁾ "integrale Übergangswahrscheinlichkeiten" genannten Größen (3.11) insofern ausreichend, als von einer experimentell vorgegebenen Ausgangsverteilung zur Zeit t_0 auf eine beliebig spätere, experimentell zu bestätigende Verteilung zur Zeit t geschlossen werden kann. Nun stellt man aber gewöhnlich in der experimentellen Störstellenphysik zur Beschreibung sämtlicher elektronischer Prozesse nach der Methode der chemischen Reaktionskinetik Differentialgleichungen für jeden Prozeßpartner auf. Um nun einen möglichst engen Anschluß an die experimentelle Störstellenphysik zu gewinnen, wollen wir von Differentialgleichungen der Gestalt

$$(3.12) \quad \dot{P}_a(t) = \sum_b \left\{ w_{ab} P_b(t) - w_{ba} P_a(t) \right\}$$

mit konstanten Koeffizienten w_{ab} ausgehen. Im Anschluß an Stumpf¹⁷⁾ wollen wir die w_{ab} als "differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten" bezeichnen. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_a(t)$ der "reaktionskinetischen Grundgleichungen" (3.12) enthalten allerdings im Gegensatz zu den in der experimentellen Störstellenphysik üblichen noch die Quantenzahlen für die Gitterzustände, die man in einem weiteren Schritt durch geeignete Näherungsannahmen eliminieren kann: Der Einfluß des Gitters wird dann nur noch pauschal durch seine Temperatur berücksichtigt, und die resultierenden Gleichungen enthalten lediglich noch die elektronischen Besetzungswahrscheinlichkeiten. Auf die Herleitung dieser vereinfachten Grundgleichungen verzichten wir hier und verweisen auf die Literatur¹⁷⁾.

Es ist nicht sehr befriedigend, die Gleichungen von der Gestalt (3.12) einfach vorzugeben, weil sie sich in der phänomenologischen Störstellenphysik bewährt haben. Wir wollen uns deshalb kurz - wenn auch in einer mehr heuristischen Weise - mit der Begründung von (3.12) befassen.

Sucht man eine Herleitung der Gleichungen (3.12), dann liegt es nahe, nicht die integrale Beziehung (3.8) zugrunde zu legen, sondern direkt aus der von-Neumann-Gleichung (3.4) eine differentielle Beziehung zu gewinnen, die nur noch die Diagonalelemente des Dichteoperators $\rho(t)$ enthält. Es zeigt sich, daß für diese aus (3.4) eine Integro-Differentialgleichung folgt, die sogenannte "verallgemeinerte Master-Gleichung"¹⁸⁾. Macht man zusätzlich die Annahme, daß zur Anfangszeit t_0 der Dichteoperator $\rho(t_0)$ diagonal ist, nimmt die Integro-Differentialgleichung überhaupt keinen Bezug mehr auf Nichtdiagonalelemente von ρ , auch nicht mehr zur Anfangszeit t_0 , so daß (3.8a) inhaltlich mit der verallgemeinerten Master-Gleichung übereinstimmt. Aus der verallgemeinerten Master-Gleichung läßt sich eine Differentialgleichung der Gestalt (3.12) gewinnen, die sogenannte "Pauli-Master-Gleichung"¹⁸⁾, wenn man folgende Näherungsannahmen macht: Die Störung λH , die Übergänge zwischen Eigenzuständen von $\hat{H}$ bewirkt, ist so schwach, daß die niedrigste Ordnung der Störungsrechnung ausreicht; das System besitzt viele Freiheitsgrade, t ist von der Ordnung λ^{-2} , und die auftretenden Matrixelemente sind stetige Funktionen der praktisch kontinuierlichen Eigenwerte von $\hat{H}$.

Die zur Pauli-Master-Gleichung führenden notwendigen Annahmen lassen

sich für das in § 7 skizzierte Kristallmodell leider nicht machen. Wir wollen für ein System, dessen Energieeigenwerte nicht durch einen Grenzübergang Normierungsvolumen gegen Unendlich kontinuierlich gemacht werden können, näherungsweise Differentialgleichungen der Form (3.12) mit konstanten Koeffizienten w_{ab} gewinnen. Dazu gehen wir von (3.8a) aus. Wenn zur Zeit t bzw. $t + \Delta t$ je eine Messung durchgeführt wird, dann und nur dann folgt aus (3.8a)

$$(3.13) \quad P_a(t + \Delta t) = \sum_b W_{ab}(\Delta t) P_b(t) \quad .$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{ab}(\Delta t)$ hängt nur von der Zeitdifferenz Δt zwischen den beiden Messungen ab, nicht von der Vorgeschichte des Systems. Außerdem gilt für die integralen Übergangswahrscheinlichkeiten

$$(3.14) \quad \sum_a W_{ab}(\Delta t) = 1 \quad , \quad W_{ab}(\Delta t) \geq 0 \quad , \quad W_{ab}(0) = \delta_{ab} \quad .$$

Wird zur Zeit $t + 2\Delta t$ wieder gemessen, so erhalten wir mit Hilfe von (3.13)

$$(3.15) \quad W_{ac}(t + 2\Delta t) = \sum_b W_{ab}(\Delta t) W_{bc}(\Delta t) \quad .$$

Ein Prozeß, für dessen Übergangswahrscheinlichkeiten die Gleichungen (3.14) und (3.15) gelten, ist ein Markoff-Prozeß¹⁹⁾. Durch den Einfluß wiederholter Messungen zu den Zeitpunkten $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 \dots$ geht die Vorgeschichte des Systems jeweils verloren. Bei einem "kontinuierlichen" Experiment, wie es in der Störstellenphysik gewöhnlich durchgeführt wird, ist Δt makroskopisch klein und nur mikroskopisch groß gegen die Lebensdauer angeregter Gitterzustände und gegen die Periode der Oszillationsterme in $W_{ab}(\Delta t)$. Wir deuten diese Bedingung dadurch an, daß wir über $W_{ab}(\Delta t)$ einen Strich setzen, der eine geeignete Mittelwertbildung ausdrücken soll. Es erscheint deshalb erlaubt, (3.13) näherungsweise durch eine differentielle Beziehung zu ersetzen. Mit

$$(3.16) \quad w_{ab} := \frac{d}{dt} \overline{W_{ab}(t' - t)} \Big|_{t=t}$$

als differentieller Übergangswahrscheinlichkeit und γ_a^{-1} als Lebensdauer eines angeregten Gitterzustandes a mit

$$(3.17) \quad \gamma_a := w_{aa} = - \sum_{b \neq a} w_{ba}$$

folgt wegen (3.14) aus (3.13)

$$(3.18) \quad \dot{P}_a(t) = \sum_{b \neq a} w_{ab} P_b(t) - \gamma_a P_a(t) .$$

(3.18) besitzt, berücksichtigt man (3.17), die Gestalt (3.12).

Die wiederholte Annahme der Diagonalität der Dichtematrix zu den Zeitpunkten $t_0, t_1, t_2, t_3 \dots$ der Messungen, die zu den Markoff-Gleichungen (3.13) bzw. (3.18) führt, ist in der Literatur nicht unumstritten ¹⁹⁾. Allein, da in unserem Falle die kontinuierliche Messung keine Hilfsannahme ist, sondern im Gegenteil gerade im Hinblick auf die Messung ausgewählt wurde, erscheint hier die sonst umstrittene Annahme gerechtfertigt.

Es bleibt noch die Bestimmung der differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} in (3.18). Diese wollen wir, da mir eine geeignete direkte Mittelwertbildung nicht gelungen ist, dadurch bestimmen, daß die aus (3.18) folgenden Besetzungswahrscheinlichkeiten asymptotisch, d.h. für große Zeiten, mit den aus den integralen Beziehungen gewonnenen übereinstimmen.

Die Rechnung für die Bestimmung der "differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten" w_{ab} verläuft folgendermaßen: Wegen der Superponierbarkeit der Wahrscheinlichkeiten dürfen wir annehmen, daß zur Zeit $t = 0$ nur der Zustand c eine von Null verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeit hat, d.h.

$P_b(0) = \delta_{bc}$. Dann folgt aus (3.18)

$$(3.19) \quad P_a(\infty) = w_{ac} \int_0^\infty P_c(t) dt + \sum_{b \neq a \neq c} w_{ab} \int_0^\infty P_b(t) dt - \gamma_a \int_0^\infty P_a(t) dt .$$

Wir setzen nun

$$(3.20) \quad \int_0^\infty P_b(t) dt = \int_0^\infty W_{bc}(t) dt := O_{bc} , \quad \int_0^\infty P_c(t) dt = F_c .$$

Mit Hilfe von (3.20) erhält (3.19) die Gestalt

$$(3.21) \quad P_a(\infty) = w_{ac} F_c + \sum_{b \neq a \neq c} w_{ab} O_{bc} - \gamma_a O_{ac} .$$

Sofern a vom Grundzustand verschieden ist, muß $P_a(\infty) = 0$ sein wegen der angenommenen Instabilität des Zustandes a . Wenn aber $P_a(\infty)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Grundzustand ist, dann gilt $P_a(\infty) \neq 0$. Es

bestehen somit die Gleichungen

$$(3.22) \quad 0 = w_{ac} F_c + \sum_{b \neq a \neq c} w_{ab} O_{bc} - \gamma_a O_{ac} \quad ,$$

bzw.

$$(3.23) \quad P_a^{(\infty)} = w_{ac} F_c + \sum_{b \neq a \neq c} w_{ab} O_{bc} \quad .$$

Bei Gl.(3.23) haben wir berücksichtigt, daß γ_a wegen der Stabilität von a verschwindet.

Die Gln.(3.22) bzw. (3.23) lassen sich iterativ lösen, sofern Produkte der Matrizen O_{ab} sehr kleine Größen gegenüber F_c und γ_a sind. Es gilt z.B. für die drei niedrigsten Näherungen von (3.22)

$$(3.24) \quad w_{ab}^0 = \frac{\gamma_a}{F_b} O_{ab} \quad ,$$

$$(3.25) \quad w_{ab}^1 = \frac{\gamma_a}{F_b} O_{ab} + \sum_{b' \neq a \neq b} \frac{\gamma_a}{F_{b'}} O_{ab'} O_{b'b} \quad ,$$

$$(3.26) \quad w_{ab}^2 = \frac{\gamma_a}{F_b} O_{ab} + \sum_{b' \neq a \neq b} \frac{\gamma_a}{F_{b'}} O_{ab'} O_{b'b} + \sum_{b' \neq a \neq b} \sum_{b'' \neq a \neq b} O_{ab'} O_{b'b''} O_{b''b} \quad .$$

Später werden wir sehen, daß in den Spezialfällen, die wir behandeln wollen, die Größenverhältnisse so liegen, daß schon die nullte Näherung des Iterationsverfahrens ausreicht. Die nullte Näherung der Lösung von (3.23) lautet:

$$(3.27) \quad w_{ab}^0 = \frac{P_a^{(\infty)}}{F_b} \quad .$$

Im nächsten Paragraphen wollen wir zeigen, daß die diskreten Zustände des Mikroblocs tatsächlich zerfallen. Außerdem werden wir eine Formel für die Konstanten γ_a angeben. In den darauffolgenden Paragraphen sollen die integralen Übergangswahrscheinlichkeiten und daraus wiederum die Größen F_a und O_{ab} bestimmt werden, so daß wir dann die reaktionskinetischen Grundgleichungen (3.18) explizit anschreiben können. Damit ist aber das Ziel dieser Arbeit erreicht.

§ 4 Zur Quantentheorie eines zerfallenden Zustandes

In diesem für die Arbeit grundlegenden Paragraphen behandeln wir ganz allgemein mit Hilfe der Resolventenmethode die Quantentheorie eines zerfallenden Zustandes. Die verwandte Operatortechnik basiert auf der Darstellung von Goldberger und Watson ²⁰⁾, sowie von Messiah ²¹⁾.

Für ein System mit dem Hamiltonoperator H definiert man die Resolvente durch

$$(4.1) \quad G(z) := (z - H)^{-1}.$$

H möge nur ein kontinuierliches Spektrum besitzen, das von einem Punkt E_M der reellen Achse bis Plus Unendlich verläuft. Längs dieses Streckenspektrums ist $G(z)$ singulär. Schneidet man die reelle Achse von E_M an auf, so ist $G(z)$ mit Ausnahme dieses Schnittes in der komplexen z -Ebene analytisch.

Es sei nun

$$(4.2) \quad H = \overset{0}{H} + \overset{1}{H},$$

wobei die mit den Eigenvektoren von $\overset{0}{H}$ gebildeten Matrixelemente von $\overset{1}{H}$ größenordnungsmäßig klein gegenüber den diskreten Eigenwerten von $\overset{0}{H}$ sein sollen. Überdies möge $\overset{1}{H}$ eine eventuelle Entartung der Eigenwerte von $\overset{0}{H}$ nicht aufheben. Wir setzen voraus, daß $\overset{0}{H}$ sowohl diskrete Eigenzustände $|a\rangle$ als auch kontinuierliche $|\alpha\rangle$ besitzt, die Eigenwerte der diskreten Eigenvektoren müssen im Bereich des kontinuierlichen Spektrums von H liegen; durch den Wechselwirkungsoperator $\overset{1}{H}$ werden die diskreten Eigenvektoren von $\overset{0}{H}$ an die kontinuierlichen gekoppelt. Nach dem Satz von Fock und Krylow müssen somit die angeregten diskreten Eigenzustände von $\overset{0}{H}$ im Laufe der Zeit zerfallen.

Sei $|0\rangle$ der "Vakuumzustand" des kontinuierlichen Spektrums von $\overset{0}{H}$. Wird die Energie dieses Zustandes gleich Null gesetzt, so gilt

$$(4.3) \quad \overset{0}{H} |a; 0\rangle = E_a |a; 0\rangle$$

wobei $|a; 0\rangle := |a\rangle \times |0\rangle$, $\langle a; 0 | a'; 0 \rangle = \delta_{aa'}$

ist. So lange Verwechslungen ausgeschlossen sind, werden wir $|a; 0\rangle$ einfach durch $|a\rangle$ abkürzen.

Zur Zeit $t = t_0$ möge sich unser System im Zustand $|a\rangle$ befinden. Die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes können wir mittels des Entwicklungsoperators $U(t, t_0)$ beschreiben, der allgemein mit der Resolvente $G(z)$ folgendermaßen zusammenhängt:

$$(4.4) \quad U(t, t_0) = \frac{1}{2\pi i} \oint e^{-iz(t-t_0)} G(z) dz.$$

Die Kurve in der komplexen Ebene verläuft von $\infty + i\varepsilon$ bis $\infty - i\varepsilon$ mit allen Singularitäten von $G(z)$ zur Linken. Da nun aber H aus (4.2) voraussetzungsgemäß ein kontinuierliches Spektrum besitzt, entsteht aus (4.4) insbesondere

$$(4.4a) \quad U(t, t_0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ix(t-t_0)} [G^+(x) - G^-(x)] dx$$

wegen

$$(4.5) \quad G^\pm(x) := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} G(x \pm i\varepsilon) := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} G(x \pm i\varepsilon) = PP(x - H)^{-1} \mp i\pi \delta(x - H).$$

Dabei bedeutet PP den Cauchy-Hauptwert. $G^-(x)$ verschwindet im Integral (4.4a), wenn $(t - t_0) > 0$ ist.

Wegen (4.4) bzw. (4.4a) empfiehlt es sich, anstatt $U(t, t_0)$ zunächst den einfacheren Operator $G(z)$ bzw. $G^\pm(x)$ zu untersuchen. Aus (4.4a) folgt insbesondere mit

$$(4.6) \quad G_{aa}(z) := \langle a | G(z) | a \rangle, \quad U_{aa}(t, t_0) := \langle a | U(t, t_0) | a \rangle,$$

$$(4.7) \quad U_{aa}(t, t_0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ix(t-t_0)} [G_{aa}^+(x) - G_{aa}^-(x)] dx.$$

U_{aa} und G_{aa} kürzen wir hinfort durch U_a und G_a ab.

Um mit Hilfe von $U_a(t, t_0)$ aus (4.7) die zeitliche Entwicklung von $|a\rangle$ zu verfolgen, wollen wir für $G_a(z)$ bzw. $G_a^+(x)$ einen Ausdruck suchen, den wir später zur praktischen Berechnung auch störungstheoretisch auswerten können. Es sei nun P_a der Projektionsoperator auf den Hilbertvektor $|a\rangle$ und $Q_a := 1 - P_a$ der Projektor auf den zu $|a\rangle$ komplementären Unterraum des Eigenraumes von H . Wir zerlegen H gemäß

$$(4.8) \quad (P_a + Q_a)H(P_a + Q_a) = H = H^a + H^{a'}$$

mit

$$(4.9) \quad H^a := \overset{0}{H} + Q_a \overset{1}{H} Q_a$$

und

$$(4.10) \quad H^{a'} := P_a \overset{1}{H} P_a + P_a \overset{1}{H} Q_a + Q_a \overset{1}{H} P_a$$

Insbesondere gilt

$$(4.11) \quad [Q_a, H^a] = 0, \quad \overset{a}{H} P_a = P_a H^a = E_a P_a.$$

Wegen der Operatoridentität

$$(4.12) \quad (A - B)^{-1} \equiv A^{-1} + A^{-1} B (A - B)^{-1}$$

können wir

$$(4.13) \quad G(z) = (z - H^a)^{-1} + (z - H^a)^{-1} H^{a'} G(z)$$

schreiben. Aus (4.13) folgt mit (4.8) bis (4.11)

$$(4.14) \quad Q_a G(z) P_a = (z - H^a)^{-1} Q_a \overset{1}{H} P_a G(z) P_a.$$

Aus (4.1) erhalten wir mit (4.2)

$$(4.15) \quad (z - \overset{0}{H}) G(z) = 1 + \overset{1}{H} G(z)$$

und daraus insbesondere für $G_a(z)$ unter Berücksichtigung von (4.14)

$$(4.16) \quad (z - E_a) G_a(z) = 1 + \langle a | \{ \hat{H} + \hat{H} Q_a (z - H^a)^{-1} Q_a \hat{H} \} | a \rangle G_a(z).$$

Wir definieren durch

$$(4.17) \quad R(z) := \hat{H} + \hat{H} Q_a (z - H^a)^{-1} Q_a \hat{H}$$

einen neuen Operator $R(z)$. Für diesen ergibt sich mit Hilfe von (4.12) die Integralgleichung

$$(4.18) \quad R(z) = \hat{H} + \hat{H} Q_a (z - H^a)^{-1} R(z),$$

die sich iterativ lösen läßt. Zur praktischen Berechnung von $R(z)$ werden wir in § 5 auf (4.18) zurückgreifen. An dieser Stelle genügt uns die Definition (4.17). Aus (4.16) erhalten wir mit (4.17) und

$$(4.19) \quad R_a(z) := \langle a | R(z) | a \rangle$$

$$(4.20) \quad G_a(z) = \frac{1}{z - E_a - R_a(z)}.$$

(4.20) ist ein exakt gültiger Ausdruck für $G_a(z)$.

Wir wollen nunmehr das Verhalten von $R_a(z)$ und $G_a(z)$ in der Nähe der reellen Achse untersuchen, um $G^\pm(x)$ zu bestimmen. Verwenden wir mit $x^\pm := x \pm i\varepsilon$, x und ε reell, $\varepsilon > 0$ die uns schon von (4.5) bekannte Beziehung

$$(4.21) \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (x^\pm - A)^{-1} = PP(x - A)^{-1} \mp i\pi \delta(x - A),$$

wobei PP den Cauchy-Hauptwert bedeutet, so gilt insbesondere

$$(4.22) \quad R_a^\pm(x) := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_a(x^\pm) = D_a(x) \mp \frac{1}{2} i T_a(x)$$

mit

$$(4.23) \quad D_a(x) := \langle a | \hat{H} | a \rangle + \langle a | \hat{H} Q_a P P (x - H^a)^{-1} Q_a \hat{H} | a \rangle$$

und

$$(4.24) \quad T_a(x) := 2\pi \langle a | \hat{H} Q_a \delta(x - H^a) Q_a \hat{H} | a \rangle.$$

$R_a(z)$ besitzt also gemäß (4.24) genau dann einen nicht verschwindenden Imaginärteil auf der reellen Achse, wenn das Spektrum von H^a kontinuierlich ist, denn nur dann ergibt sich wegen der δ -Funktion für $T_a(x)$ ein von Null verschiedener Ausdruck. Das Spektrum von H^a ist aber im wesentlichen mit dem Spektrum von H identisch²²⁾.

Formel (4.24) für den Imaginärteil von $R^+(x)$ ist für die Rechnung wenig geeignet, weil in ihr das praktisch nicht berechenbare H^a vorkommt. Wir wollen deshalb noch einen anderen Ausdruck für $T_a(x)$ herleiten. Zunächst erhält man aus (4.22) insbesondere

$$(4.25) \quad iT_a(x) = R_a^-(x) - R_a^+(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle a | [R(x^-) - R(x^+)] | a \rangle.$$

Mit Hilfe von (4.17) entsteht aus (4.25)

$$(4.26) \quad \begin{aligned} iT_a(x) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle a | \hat{H} Q_a \left\{ \frac{1}{x - i\varepsilon - H^a} - \frac{1}{x + i\varepsilon - H^a} \right\} Q_a \hat{H} | a \rangle \\ &= i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle a | \hat{H} Q_a \frac{2\varepsilon}{(x - i\varepsilon - H^a)(x + i\varepsilon - H^a)} Q_a \hat{H} | a \rangle. \end{aligned}$$

Verwendet man für $(x^+ - H^a)^{-1}$ die Identität (4.12) und für $(x^- - H^a)^{-1}$ die Operatoridentität

$$(4.27) \quad (A - B)^{-1} \equiv (A - B)^{-1} B A^{-1} + A^{-1},$$

so findet man nach kurzer Rechnung aus (4.26)

$$(4.28) \quad T_a(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle a | R(x^-) Q_a \frac{2\varepsilon}{(x - i\varepsilon - \hat{H})(x + i\varepsilon - \hat{H})} Q_a R(x^+) | a \rangle.$$

Aus (4.28) folgt wegen der aus (4.17) resultierenden Relation für den adjungierten Operator $R^\dagger(z)$

$$(4.29) \quad R^\dagger(z) = R(z^*)$$

und wegen

$$(4.30) \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{2\varepsilon}{(x - \overset{\circ}{H})^2 + \varepsilon^2} = 2\pi \delta(x - \overset{\circ}{H})$$

$$(4.31) \quad T_a(x) = 2\pi \langle a | R^\dagger(x) Q_a \delta(x - \overset{\circ}{H}) Q_a R^\dagger(x) | a \rangle.$$

Da $R_a(z)$ mit Ausnahme des Schnittes von E_M bis $+\infty$ in der reellen Achse analytisch ist ²²⁾, können wir mit Hilfe einer Dispersionsrelation den Realteil von $R^\dagger(x)$ durch den Imaginärteil ausdrücken. Mit

$$(4.32) \quad \tilde{R}_a(z) := R_a(z) - \langle a | H | a \rangle$$

gilt, sofern $\tilde{R}_a(z)$ für $|z| \rightarrow \infty$ stärker als $|z|^{-1}$ verschwindet mit Hilfe der Cauchyschen Integralformel

$$(4.33) \quad \tilde{R}_a(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz' \frac{\tilde{R}_a(z')}{z' - z},$$

wobei die Integralkurve von $-\infty$ bis $+\infty$ oberhalb der reellen Achse verläuft und den Punkt z umschließt. Senken wir in (4.33) wieder die Integration zur reellen Achse ab, so erhalten wir insbesondere

$$(4.34) \quad \tilde{R}^\dagger(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{\tilde{R}_a^\dagger(x')}{x' - x - i\varepsilon} = \frac{PP}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{\tilde{R}_a^\dagger(x')}{x' - x}$$

mit PP als Cauchy-Hauptwert. Wegen (4.22) hat der Realteil von (4.34) die Gestalt

$$(4.35) \quad D_a(x) = \langle a | \hat{H} | a \rangle - \frac{1}{2\pi i} \text{PP} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{T_a(x')}{x' - x}.$$

Kennen wir demnach $T_a(x)$, können wir $D_a(x)$ gemäß (4.35) berechnen.

Mit Hilfe von (4.22) bis (4.24) ergibt sich aus (4.20)

$$(4.36) \quad G_a^{\pm}(x) = \frac{1}{x - E_a - D_a(x) \pm \frac{1}{2}i T_a(x)}.$$

Setzen wir $G^{\pm}(x)$ in Gl. (4.7) ein, so finden wir

$$(4.37) \quad U_a(t, t_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ix(t-t_0)} \frac{T_a(x) dx}{(x - E_a - D_a(x))^2 + \frac{1}{4} T_a(x)^2}.$$

Bis Gl. (4.37) einschließlich haben wir keine Näherungsannahme gemacht; alle Gleichungen gelten exakt. Aus (4.18) folgt nun, daß für $R(z)$ eine Potenzreihe in $\frac{1}{H}$ angeschrieben werden kann. Wenn die Störungsrechnung anwendbar sein soll, muß die für $\langle a | R(z) | a \rangle$ entstehende Reihe konvergieren. Wir nehmen nun an, daß $\frac{1}{H}$ von solcher Art sei, daß Realteil und Imaginärteil von $R_a^{\pm}(x)$ für alle x je für sich sehr klein gegen E_a sind. Wegen der Kleinheit von $D_a(x)$ und $T_a(x)$ gegenüber E_a besitzt (4.37) bei $x = E_a$ ein scharfes Maximum, so daß wir in guter Näherung

$$(4.38) \quad D_a(x) \approx D_a(E_a) := \delta_a, \quad T_a(x) \approx T_a(E_a) := \gamma_a$$

setzen können. Mit Hilfe dieser Approximation finden wir aus (4.37)

$$(4.39) \quad U_a(t, t_0) = e^{-i(E_a + \delta_a)(t-t_0) - \frac{1}{2}\gamma_a(t-t_0)}$$

bzw.

$$(4.40) \quad |U_a(t, t_0)|^2 = e^{-\gamma_a(t-t_0)}.$$

Gl. (4.40) bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, den zur Zeit t_0 besetzten

diskreten Zustand $|a\rangle$ zur Zeit $(t - t_0)$ 0 noch besetzt zu finden, in guter Näherung exponentiell abklingt. γ_a^{-1} ist demnach die Lebensdauer dieses Zustandes, γ_a dessen "Linienbreite". Gemäß (4.39) besteht die Modifikation des Bewegungsgesetzes des Niveaus $|a\rangle$ aufgrund der Kopplung $\hat{H}$ im wesentlichen darin, zur Energie im Exponenten, also zu E_a , den Term $\delta_a - i/2 \gamma_a$ zu addieren. Der reelle Teil bewirkt eine Niveaushiftung, der imaginäre - der genau dann von Null verschieden ist, wenn das Spektrum des exakten Hamiltonoperators kontinuierlich ist - den exponentiellen Abfall der Besetzungswahrscheinlichkeit.

Im nächsten Paragraphen wollen wir untersuchen, auf welche Weise die Linienbreiten der diskreten Zustände unseres Mikroblocs zustande kommen. Dabei werden wir uns auf die niedrigste störungstheoretische Näherung für γ_a beschränken; diese ist, laut (4.31) quadratisch in $\hat{H}$, da die niedrigste Näherung von $R^+(x)$ laut (4.18) einfach gleich $\hat{H}$ ist.

§ 5 Linienbreiten

Wir haben im letzten Paragraphen gesehen, daß ein diskreter Zustand eines Hamiltonoperators $\overset{\circ}{H}$ genau dann zerfällt, wenn dieser diskrete Zustand durch einen Wechselwirkungsoperator so an das gleichfalls vorhandene kontinuierliche Spektrum von $\overset{\circ}{H}$ gekoppelt ist, daß der Hamiltonoperator $\overset{\circ}{H}$ des Gesamtsystems lediglich noch ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Wir wissen nun insbesondere, daß der Hamiltonoperator $\overset{\circ}{K}$, der ungestörte Hamiltonoperator des Mikroblocs ohne Kopplung an das Strahlungsfeld, ein diskretes und ein quasikontinuierliches Spektrum besitzt. Da durch den Operator $\overset{a}{K}$ der anharmonischen Gitterwechselwirkungen die diskreten Eigenzustände von $\overset{\circ}{K}$ aus (1.19) an die quasikontinuierlichen gekoppelt werden, besitzt zunächst der Hamiltonoperator $\overset{\circ}{K} + \overset{a}{K}$ aus (1.19) ein quasikontinuierliches Spektrum. Dessen Termabstand ist aber so gering, daß wir näherungsweise Summen über quasikontinuierliche Eigenzustände von $\overset{\circ}{K}$ durch Integrationen ersetzen können - formal, indem wir das Volumen eines Mikroblocs gegen Unendlich streben lassen. In diesem Sinne besitzt der Hamiltonoperator $\overset{\circ}{K} + \overset{a}{K}$ ein kontinuierliches Spektrum. Der Wechselwirkungsoperator $\overset{t}{K}$, welcher strahlungslose elektronische Übergänge beschreibt, koppelt lediglich die kontinuierlichen Eigenzustände von $\overset{\circ}{K} + \overset{a}{K}$, so daß $\overset{t}{K}$ a fortiori ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Das Spektrum unseres Gesamtsystems $\overset{\circ}{H}$ ist wegen der Kopplung an das Strahlungsfeld erst recht kontinuierlich, so daß jeder angeregte diskrete Zustand von $\overset{\circ}{H}$ durch gittereigene Vorgänge oder durch Aussenden von Lichtquanten zerfallen kann.

Anstelle der Eigenvektoren und Eigenwerte von (1.26) treten unter Berücksichtigung von (2.25) bis (2.30)

$$(5.1) \quad |n m_\ell m_q; \nu\rangle := |\nu\rangle \times \int |n Q_\ell^n Q_q^n\rangle \varphi_{m_\ell m_q}^n(Q_\ell^n, Q_q^n) dQ_\ell^n dQ_q^n$$

und

$$(5.2) \quad E_{m_\ell m_q}^n(\nu) := E_{m_\ell m_q}^n + E(\nu) \quad .$$

Mit Hilfe der Linienbreiten lassen sich aufgrund von (4.35) auch die Niveaushiftungen berechnen. Es genügt also zunächst, wenn wir eine Formel für

die Linienbreiten angeben.

Die diskreten Zustände unseres Mikroblocs müssen wegen (5.1) die Gestalt $|n_m, 0; 0\rangle$ haben, d.h. das Strahlungsfeld befindet sich in seinem Vakuumzustand $|0\rangle$, und die kontinuierlichen Gitterschwingungen sind in ihrem Grundzustand. Unter der Voraussetzung, daß die Störstellenelektronen in guter Näherung nur an die lokalisierten Gitterschwingungen gekoppelt sind, kann man davon ausgehen, daß die kontinuierlichen Schwingungen des Mikroblocs - denkt man sich diesen in einem Wärmebad - im idealen Grenzfall der Gittertemperatur $T = 0$ während der mit monochromatischer Lichteinstrahlung durchgeführten Vorbehandlung des Mikroblocs in ihrem Grundzustand verharren. Genau in diesem Fall hat es Sinn, den Zustand $|a\rangle$ in (4.31) bis (4.38) mit dem Zustand $|n_m, 0; 0\rangle$ zu identifizieren. Zwar werden wir später sehen, daß in der Tat für die Zwecke unserer Arbeit eine solch spezielle Kopplung der Störstellenelektronen nur an die diskreten Gitterschwingungen ausreicht. Andererseits ist aber die Voraussetzung $T = 0$ zu eng und die weitere Voraussetzung, daß sich das Strahlungsfeld im Grundzustand befindet, widerspricht gar unserer in § 3 erhobenen Forderung nach einem kontinuierlichen Experiment, während dessen Dauer monochromatisch und mit konstanter Intensität eingestrahlt wird. Wir werden deshalb weiter unten und insbesondere in § 6 diese zu engen Voraussetzungen fallen lassen. Zunächst aber soll die Linienbreite für einen zerfallenden diskreten Zustand näherungsweise angegeben werden.

Für die Linienbreiten zerfallender diskreter Zustände haben wir in (4.31) mit (4.38) eine Beziehung gefunden. Den Operator $R^+(x)$, der darin vorkommt, haben wir der Operatorgleichung (4.18) zu entnehmen, die sich iterativ lösen läßt. In nullter Näherung ist dabei offenbar $R^0(z) = \frac{1}{H}$, so daß sich in niedrigster störungstheoretischer Näherung für die Linienbreite die allgemeine Formel

$$(5.3) \quad \gamma_a = 2\pi \langle a | \hat{H} Q_a \delta(E_a - \hat{H}) Q_a \hat{H} | a \rangle$$

ergibt. Zunächst ersetzen wir in (5.3) $|a\rangle$ durch $|n_m, 0; 0\rangle$, so daß aus (5.3) wegen der Vollständigkeit des Eigenvektorsystems von $\hat{H}$

$$(5.4) \gamma_{n m_L} = 2\pi \sum_{n' m'_L m'_q v'} |\langle n m_L 0; 0 | \hat{H} | n' m'_L m'_q; v' \rangle|^2 \delta(E_{m_L}^n - E_{m'_L m'_q}^{n'}(v'))$$

entsteht; dabei soll der Strich am Summenzeichen andeuten, daß $n' m'_L \neq n m_L$ sein muß. (5.4) wird dann sinnvoll, wenn wir das Normierungsvolumen des Strahlungsfeldes (siehe § 1!) und das Volumen des Mikroblocs formal gegen Unendlich gehen lassen, denn dann werden die Eigenwerte $E(v')$ und $E_{m'_L m'_q}^{n'}$, kontinuierlich, so daß die Summation über v' und m'_q prinzipiell in Integrationen überführt werden können. Wie dieser Übergang praktisch zu vollziehen ist, bedeutet eine andere Frage, die wir an dieser Stelle in aller Allgemeinheit mangels Kenntnis des Gitterspektrums des gestörten Kristalls gar nicht beantworten können.

Gl. (5.4) besagt anschaulich, daß die Linienbreite des diskreten Zustandes $n m_L$ gleich der Summe sämtlicher möglicher differentieller Übergangswahrscheinlichkeiten in niedrigere diskrete Zustände $n' m'_L$ bei Energieerhaltung des Gesamtsystems ist. Es liegt deshalb die folgende Verallgemeinerung nahe

$$(5.5) \gamma_{n m_L m_q v} = 2\pi \sum_{n' m'_L m'_q v'} |\langle n m_L m_q; v | \hat{H} | n' m'_L m'_q; v' \rangle|^2 \delta(E_{m_L m_q}^n(v) - E_{m'_L m'_q}^{n'}(v')).$$

In § 6 werden wir Gl. (5.5) herleiten.

Gl. (5.5) können wir noch umformen, wenn wir auf die Definition von $\hat{H}$ in (1.27) und die Erklärung (1.20) der Matrixelemente von $\hat{K}$ sowie der Matrixelemente von $\hat{K}^a$ in (1.22) zurückgreifen. Berücksichtigen wir noch die bekannten Auswahlregeln für strahlende Einquantenübergänge, die durch die Matrixelemente von $\hat{I}$ und $\hat{I}^e$ beschrieben werden, so finden wir für das Matrixelement von $\hat{H}$ allgemein

$$(5.6) \begin{aligned} \langle n m_L m_q; v | \hat{H} | n' m'_L m'_q; v' \rangle &= \langle n m_L m_q | \hat{K} | n' m'_L m'_q \rangle \delta_{v v'} + \\ &+ \langle n m_L m_q | \hat{K}^a | n' m'_L m'_q \rangle \delta_{n n'} \delta_{v v'} + \langle n m_L m_q; v | \hat{I}^e | n' m'_L m'_q; v' \rangle + \\ &+ \langle n m_L m_q; v | \hat{I}^i | n' m'_L m'_q; v' \rangle \delta_{n n'}. \end{aligned}$$

Aus (5.6) ergibt sich unmittelbar, daß für einen fixierten Übergang immer nur eines der Matrixelemente rechts verschieden von Null ist, so daß die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten in (5.5) additiv zerfallen in Wahrscheinlichkeiten für strahlungslose elektronische Übergänge, strahlungslose Gitterübergänge, strahlende elektronische Übergänge und strahlende Gitterübergänge. Setzen wir (5.6) in (5.5) ein, so erhalten wir

$$(5.7) \quad \gamma_{n m_{\ell} m_q} = \gamma_{n m_{\ell} m_q}^t + \gamma_{n m_{\ell} m_q}^a + \gamma_{n m_{\ell} m_q}^e + \gamma_{n m_{\ell} m_q}^i$$

mit

$$(5.8) \quad \gamma_{n m_{\ell} m_q}^t := 2\pi \sum_{n' m_{\ell}' m_q'}' | \langle n m_{\ell} m_q | K | n' m_{\ell}' m_q' \rangle |^2 \delta(E_{n m_{\ell} m_q}^n - E_{n' m_{\ell}' m_q'}^{n'})$$

$$(5.9) \quad \gamma_{n m_{\ell} m_q}^a := 2\pi \sum_{n' m_{\ell}' m_q'}' | \langle n m_{\ell} m_q | K | n' m_{\ell}' m_q' \rangle |^2 \delta(E_{n m_{\ell} m_q}^n - E_{n' m_{\ell}' m_q'}^n)$$

$$(5.10) \quad \gamma_{n m_{\ell} m_q}^e := 2\pi \sum_{n' m_{\ell}' m_q' v'}' | \langle n m_{\ell} m_q; v | I | n' m_{\ell}' m_q'; v' \rangle |^2 \delta(E_{n m_{\ell} m_q}^{(v)} - E_{n' m_{\ell}' m_q'}^{(v')})$$

und

$$(5.11) \quad \gamma_{n m_{\ell} m_q}^i := 2\pi \sum_{n' m_{\ell}' m_q' v'}' | \langle n m_{\ell} m_q; v | I | n' m_{\ell}' m_q'; v' \rangle |^2 \delta(E_{n m_{\ell} m_q}^{(v)} - E_{n' m_{\ell}' m_q'}^{(v')})$$

Wir sehen, daß die Linienbreite in der niedrigsten Näherung der Störungstheorie - in welcher der Operator $R(z)$ einfach durch H ersetzt wird - additiv aus Beiträgen aufgebaut ist, die von den strahlungslosen elektronischen Übergängen, den anharmonischen Gitterwechselwirkungen, den strahlenden elektronischen Übergängen und den strahlenden Gitterübergängen herrühren.

Um die Linienbreiten auch praktisch berechnen zu können, muß man zunächst die Eigenwerte und Eigenzustände des elektronischen Vielteilchenproblems (1.7) sowie die Eigenwerte und Eigenzustände der Gittergleichung (2.28) bestimmen haben. Will man diese außerordentlich schwierigen Probleme umgehen, so ist man - wie meist in der Physik - auf Modelle angewiesen, von denen sich hoffen

läßt, daß sie die wirklichen Verhältnisse annähernd zutreffend beschreiben. Die Grundgedanken, die zu einem praktisch durchrechenbaren Kristallmodell führen, werden wir im übernächsten Paragraphen kennenlernen. Im nächsten Paragraphen sollen dagegen die durch (3.11) definierten integralen Übergangswahrscheinlichkeiten und - im Zusammenhang damit - die Formeln der Gestalt (5.5) für die Linienbreiten mit Hilfe der Resolventenmethode hergeleitet werden.

§ 6 Zeitabhängige Übergangsmatrixelemente

In den vorangehenden Paragraphen haben wir den Zerfall diskreter Zustände untersucht. Im allgemeinen ist nun aber sowohl der Anfangszustand als auch der Endzustand kein diskreter Zustand, da der Hamiltonoperator unseres Gesamtsystems ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Wie in § 4 wollen wir summarisch durch $|a\rangle$ einen Zustand des diskreten Spektrums von H^0 , durch $|\alpha\rangle$ einen Zustand des kontinuierlichen Spektrums kennzeichnen, mit

$$H^0 |a; \alpha\rangle = E_\alpha^a |a; \alpha\rangle,$$

(6.1)

$$E_\alpha^a := E_0^a + E_\alpha, \quad |a; \alpha\rangle := |a\rangle \otimes |\alpha\rangle.$$

Zur Zeit t möge sich unser System in dem Zustand befinden, der durch den Projektor $\int |a; \alpha\rangle d\mathfrak{z}_a(E_\alpha) dE_\alpha \langle a; \alpha|$ beschrieben wird, zur Zeit t in dem durch den Projektor $\int |b; \beta\rangle d\mathfrak{z}_b(E_\beta) dE_\beta \langle b; \beta|$ gekennzeichneten Zustand. Dabei sind die Integrale jeweils über sämtliche möglichen Variablen so zu erstrecken, daß E_α im differentiellen Bereich ΔB_α^a bzw. E_β im differentiellen Bereich ΔB_β^b liegt. $d\mathfrak{z}_a(E_\alpha) dE_\alpha$ bedeutet die Zahl der Zustände $|a; \alpha\rangle$ mit der Energie E_α^a im Intervall dE_α . I.a. hängt $\mathfrak{z}$ nicht nur von der Energie E_α , sondern auch noch von anderen Größen ab. Da wir diese Größen aber explizit nur im speziellen Einzelfall angeben können, haben wir sie in der Notierung unterdrückt; durch das "d" vor $\mathfrak{z}$ wollen wir andeuten, daß $d\mathfrak{z}$ auch noch Differential anderer Größen, wie z.B. des Raumwinkels, sein kann. Die Eigenvektoren $|a; \alpha\rangle$ sind so normiert, daß die Vollständigkeitsrelation folgende Gestalt annimmt

$$(6.2) \quad \sum_a \int |a; \alpha\rangle d\mathfrak{z}_a(E_\alpha) dE_\alpha \langle a; \alpha| = 1.$$

Die Dichte $d\mathfrak{z}_a(E_\alpha)$ ist über den ganzen Definitionsbereich B_α^a von E_α auf Eins normiert:

$$(6.3) \quad \int d\mathfrak{z}_a(E_\alpha) dE_\alpha = 1.$$

Die Einführung des kontinuierlichen Spektrums erfordert auch eine Modifikation der in § 3 definierten integralen Übergangswahrscheinlichkeiten. Anstelle von (3.11) setzen wir dann

$$(6.4) W_{b\alpha}^{\Delta B_\beta^b \Delta B_\alpha^a}(t-t_0) := \iint_{\Delta B_\beta^b} \iint_{\Delta B_\alpha^a} | \langle b; \beta | U(t-t_0) | a; \alpha \rangle |^2 d\mathcal{B}_\beta(E_\beta) d\mathcal{B}_\alpha(E_\alpha) dE_\alpha.$$

als integrale Übergangswahrscheinlichkeit im Kontinuum an. Ist insbesondere α bzw. β gleich Null, d.h. haben wir einen Übergang zwischen zwei diskreten Zuständen vor uns, gewinnen wir als Spezialfall von (6.4) wegen (6.3) die übliche Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten zurück.

In diesem Paragraphen wollen wir die Matrixelemente von $U(t-t_0)$ so umformen, daß (6.4) später mit Hilfe einer störungstheoretischen Entwicklung ausgewertet werden kann. Unsere Überlegungen lassen sich beträchtlich vereinfachen, wenn wir uns unser System in ein Normierungsvolumen V eingeschlossen denken, so daß das ganze Spektrum von $\hat{H}$ diskret wird. An geeigneter Stelle haben wir dann V gegen Unendlich gehen zu lassen, um das kontinuierliche Spektrum zurückzugewinnen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß wir die formalen Entwicklungen des Paragraphen 4 zu einem großen Teil übernehmen können; es treten lediglich die beiden Indizes $a\alpha$ anstelle des einen Index a in § 4. Solange wir mit dem diskreten Spektrum rechnen, seien die Zustände $|a;\alpha\rangle$ gemäß

$$(6.5) \quad \langle a;\alpha | b;\beta \rangle = \delta_{ab} \delta_{\alpha\beta}$$

orthonormiert. Kürzen wir den Zustand $|a;\alpha\rangle$ durch $|i\rangle$ ab, $|b;\beta\rangle$ durch $|j\rangle$, dann haben wir die Matrixelemente $\langle j | U(t-t_0) | i \rangle$ auszuwerten. Formal können wir genau wie in § 4 vorgehen: Wir untersuchen zunächst das Verhalten der Matrixelemente der Resolvente $G(z)$. Dabei genügt es, wenn wir die nichtdiagonalen Matrixelemente bestimmen, da das Diagonalelement direkt aus § 4 übernommen werden kann. Wir definieren

$$(6.6) \quad U_{ji}(t-t_0) := \langle j | U(t-t_0) | i \rangle, \quad G_{ji}(z) := \langle j | G(z) | i \rangle.$$

U_{11} und G_{11} kürzen wir wieder durch U_1 und G_1 ab. $G_1(z)$ können wir (4.20) entnehmen

$$(6.7) \quad G_i(z) = \frac{1}{z - E_i - R_i(z)}$$

mit

$$(6.8) \quad \langle i | R(z) | i \rangle = \langle i | \{ \hat{H} + \hat{H} Q_i (z - H^i)^{-1} Q_i \hat{H} | i \rangle \quad .$$

Für das Nichtdiagonalelement folgt aus (4.14) insbesondere

$$(6.9) \quad G_{ji}(z) = \langle j | (z - H^i)^{-1} Q_i \hat{H} | i \rangle G_i(z), \quad i \neq j \quad .$$

Wir führen durch

$$(6.10) \quad Q_j^{(i)} := Q_i - |j\rangle \langle j| = 1 - P_i - P_j$$

einen Projektor $Q_j^{(i)}$ ein, der auf den Komplementärraum zu dem Raum projiziert, auf den $P_i + P_j$ projizieren. Alsdann entsteht aus (6.9)

$$(6.11) \quad G_{ji}(z) = \langle j | \{ (z - H^i)^{-1} P_j + P_j (z - H^i)^{-1} Q_j^{(i)} \hat{H} \} | i \rangle G_i(z) \quad .$$

Den Ausdruck $P_j (z - H^i)^{-1} Q_j^{(i)}$ können wir mit Hilfe der Operatoridentität

$$(6.12) \quad (A - B)^{-1} \equiv (A - B)^{-1} B A^{-1} + A^{-1}$$

und der Operatoren

$$(6.13) \quad H^{j(i)} := \overset{\circ}{H} + Q_j^{(i)} \hat{H} Q_j^{(i)}, \quad H^{j(i)'} := P_j \hat{H} P_j + P_j \hat{H} Q_j^{(i)} + Q_j^{(i)} \hat{H} P_j$$

umformen zu

$$(6.14) \quad P_j (z - H^i)^{-1} Q_j^{(i)} = P_j (z - H^i)^{-1} P_j \hat{H} Q_j^{(i)} (z - H^{j(i)'})^{-1} Q_j^{(i)} \quad .$$

Damit ergibt sich aus (6.11) mit

$$(6.15) \quad G_j^{(i)}(z) := \langle j | (z - H^{(i)})^{-1} | j \rangle$$

$$(6.16) \quad G_{ji}(z) = G_j^{(i)}(z) \langle j | \{ \hat{H} + \hat{H} Q_j^{(i)} (z - H^{(i)})^{-1} Q_j^{(i)} \hat{H} \} | i \rangle G_i(z).$$

Für den Operator

$$(6.17) \quad R^{(i)}(z) := \hat{H} + \hat{H} Q_j^{(i)} (z - H^{(i)})^{-1} Q_j^{(i)} \hat{H}$$

kann man die zu (4.18) analoge Integralgleichung

$$(6.18) \quad R^{(i)}(z) = \hat{H} + \hat{H} Q_j^{(i)} (z - \hat{H})^{-1} R^{(i)}(z)$$

herleiten. Definieren wir noch

$$(6.19) \quad R_j^{(i)}(z) := \langle j | R^{(i)}(z) | j \rangle, \quad R_{ji}^{(i)}(z) := \langle j | R^{(i)}(z) | i \rangle,$$

dann erhält (6.16) die Gestalt

$$(6.20) \quad G_{ji}(z) = G_j^{(i)}(z) R_{ji}^{(i)}(z) G_i(z)$$

mit

$$(6.21) \quad G_j^{(i)}(z) = \frac{1}{z - E_j - R_j^{(i)}(z)}.$$

Ersetzen wir in (6.20) z durch $x \pm i\varepsilon$ und lassen ε gegen Null und gleichzeitig das Normierungsvolumen V gegen Unendlich streben, so daß das Spektrum wieder kontinuierlich wird, dann ergibt sich aus (6.20)

$$(6.22) \quad G_{ji}^{\pm}(x) = \frac{1}{x - E_j - R_j^{(i)\pm}(x)} R_{ji}^{(i)\pm}(x) \frac{1}{x - E_i - R_i^{\pm}(x)}.$$

Analog zu (4.22) gilt insbesondere

$$(6.23) \quad R_i^{\pm}(x) := D_i(x) \mp \frac{1}{2} i T_i^{\pm}(x) .$$

Setzen wir nun für 1 wieder $a\alpha$ und berücksichtigen wir die für $V \rightarrow \infty$ geltende Vollständigkeitsrelation (6.2), so ergibt sich für $T_{a\alpha}^{+}(x)$ aus (4.31), wenn wir dort formal a durch 1 und anschließend 1 durch $a\alpha$ ersetzen

$$(6.24) \quad T_{a\alpha}^{+}(x) = 2\pi \sum_{b \neq a} \mathcal{Z}_b(x - E_0^b) |R_{b\beta; a\alpha}^{+}(x)|^2 .$$

Für $T_{b\beta}^{+}(x)$ erhält man entsprechend

$$(6.25) \quad T_{b\beta}^{+}(x) = 2\pi \sum_{c \neq a+b} \mathcal{Z}_c(x - E_0^c) |R_{c\gamma; b\beta}^{+}(x)|^2 .$$

Die zugehörigen Niveauverschiebungen lassen sich mit Hilfe von (4.35) aus den Linienbreiten (6.24) und (6.25) bestimmen.

Aus (6.22) und (4.4a) finden wir endlich für $t-t_0 > 0$ für das nichtdiagonale Matricelement von $U(t-t_0)$

$$(6.26) \quad U_{b\beta; a\alpha}(t-t_0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ix(t-t_0)} \frac{1}{x - E_0^b - R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(x)} R_{b\beta; a\alpha}^{(a\alpha)+}(x) \frac{1}{x - E_0^a - R_{a\alpha}^{+}(x)} .$$

Das Diagonalelement stimmt mit (4.37) überein, wenn wir dort für a die beiden Indizes $a\alpha$ substituieren.

(6.26) und (4.37) sind exakte Beziehungen. Mit ihrer Hilfe können wir sofort die integralen Übergangswahrscheinlichkeiten (6.4) angeben. Die näherungsweise Berechnung der integralen- und auch der differentiellen - Übergangswahrscheinlichkeiten werden wir in den folgenden Paragraphen auf der Grundlage eines Kristallmodells durchführen. Die Grundzüge dieses Kristallmodells werden im nächsten Paragraphen dargestellt.

§ 7 Das Kristallmodell

H. Stumpf²³⁾ hat ein Kristallmodell verwendet, dessen Struktur einerseits recht einfache Rechnungen erlaubt, andererseits aber doch eine größere Zahl von Kristallprozessen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten zu beschreiben gestattet. Aus Raumgründen können wir hier dieses Modell nur skizzieren, wobei wir diejenigen Eigenschaften besonders hervorheben, die für unsere Theorie zerfallender Zustände wichtig sind. Aus Gründen der Einfachheit beschränken wir uns auf isotrope Kristalle.

Der Hamiltonoperator (1.6) der Elektronengleichung (1.7) wird durch einen Modell-Hamiltonoperator ersetzt, in dem nur noch die Koordinaten jener Elektronen explizit auftreten, die aufgrund der am Experiment entwickelten Modellvorstellungen den jeweiligen Störzentren direkt korreliert sind. So enthält etwa der F-Zentren Modell-Hamiltonoperator²⁴⁾ ein explizites Elektron, der U-Zentren Hamiltonoperator²⁵⁾ deren zwei. Sämtliche Elektronen, die regulären Gitterionen zugeordnet werden können, werden pauschal beschrieben, indem man die Ionen als geladene, polarisierbare und auslenkbare Gitterteilchen betrachtet, deren Wechselwirkung untereinander und mit den Störstellenelektronen durch klassische Ersatzpotentiale behandelt wird. Mit Hilfe eines direkten Variationsverfahrens²⁴⁾²⁵⁾ werden für die durch (1.14) definierten mittleren Ionenlagen Eigenwerte und Eigenfunktionen des Modell-Hamiltonoperators bestimmt; wir kennen damit die "gitterstatischen" Größen des Modells. Dabei werden die Vergleichsfunktionen für das Variationsverfahren so gewählt, daß sie hinreichend angepaßt sind, wenn allein ihre Variationsparameter Funktionen der Ionenlagen sind.

Bei Kristallen, die ausschließlich Störzentren aufweisen, wird man näherungsweise voraussetzen können, daß der Realkristall das Schwingungsspektrum des Idealkristalls jedenfalls im langwelligen Bereich reproduziert; hinzukommen als Folge der Störstelle insbesondere lokalisierte Eigenschwingungen des Störzentrums. Zwischen den Störstellenelektronen als geladenen Teilchen und den idealen optischen Gitterschwingungen besteht eine starke Kopplung, während die Kopplung an die akustischen Schwingungen - insbesondere im Grenzfall kleiner Wellenzahlvektoren - bei vielen Kristallen in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Im allgemeinen sind die Störstellenelektronen außerdem an die lokalisierten Schwingungen gekoppelt. Im Grenzfall langer Wellenlängen kann man in einem isotropen Kristall streng

zwischen transversalen und longitudinalen Gitterschwingungen unterscheiden. Pekar²⁶⁾ zeigte nun, daß in einem durch ein Kontinuum angenäherten optisch isotropen Kristall ein eingesetztes Überschußelektron nur mit dem longitudinalen Zweig der optischen Gitterschwingungen in Wechselwirkung steht. Wir übernehmen diese Art der Kopplung für einen Kristall mit endlicher Gitterkonstante und als erste Näherung auch für den mit einem Störzentrum versehenen Mikroblock. Wir approximieren den Hamiltonoperator (2.27) der Gitterschwingungen deshalb durch

$$(7.1) \quad \overset{\circ}{K}^n = \overset{\circ}{K}_l^n + \overset{\circ}{K}_{ol}^n + \overset{\circ}{K}_a^n \quad .$$

Dabei bedeutet $\overset{\circ}{K}_l^n$ den Operator für die lokalisierten Gitterschwingungen, $\overset{\circ}{K}_{ol}^n$ beschreibt die näherungsweise idealen optisch-longitudinalen Gitterschwingungen und $\overset{\circ}{K}_a^n$ die nicht mit den Störstellenelektronen korrelierten näherungsweise idealen akustischen Oszillationen.

Für lange Wellen ist im idealen Ionenkristall der optisch-longitudinale Zweig praktisch entartet: alle Normalschwingungen des Zweigs oszillieren einheitlich mit der optisch-longitudinalen Grenzfrequenz ω_o . Wir postulieren dieses Verhalten unter Übernahme der Frequenz ω_o auch für den gestörten Kristall. Dann sind aufgrund von Gl.(2.10) sämtliche optische Normalschwingungen für verschiedene Elektronenzustände n nur durch Nullpunktsverschiebungen ihrer Normalkoordinaten getrennt.

Wir unterdrücken nun noch in (7.1) den Operator $\overset{\circ}{K}_l^n$ der lokalisierten Gitterschwingungen. Wir tun dies deshalb, weil, wie wir unten noch genauer sehen werden, die entarteten Normalschwingungen des optisch-longitudinalen Zweigs in gewisser Hinsicht die Rolle der diskreten lokalisierten Störschwingungen übernehmen können. Unser Modell-Hamiltonoperator lautet deshalb

$$(7.2) \quad \overset{\circ}{K}^n = \overset{\circ}{K}_{ol}^n + \overset{\circ}{K}_a^n \quad .$$

Ist die Anregung eines Störstellenelektrons z.B. kugelsymmetrisch, so wird man erwarten, daß solch eine Linearkombination der optisch-longitudinalen Normalschwingungen angeregt wird, die ihrerseits Kugelsymmetrie aufweist. Da aber alle optischen Normalschwingungen entartet sind, können wir die kugelsymmetrische Linearkombination selbst als Normalschwingung wählen; wir

erreichen damit, daß nur eine Normalschwingung auf die Anregung des Elektrons reagiert und nur deren Normalkoordinate eine Nullpunktverschiebung erfährt. Bei Anregungen von geringerer Symmetrie spielen zwei oder mehr Nullpunktverschiebungen eine Rolle, jedenfalls aber eine verhältnismäßig kleine Zahl.

Auf der Grundlage des Kristallmodells mit dem "gitterdynamischen" Operator (7.2) lassen sich alle Eigenwerte und Eigenzustände von K^n , sowie alle Matrixelemente der Operatoren K^t , K^a und I^e berechnen. Die Matrixelemente für I^e , also für die strahlenden Gitterübergänge, verschwinden in unserem Modell, da die optisch-longitudinalen Gitterschwingungen nicht mit dem Strahlungsfeld gekoppelt sind ²⁷⁾.

Die Eigenzustände von K^n sind wegen der Entartung des optisch-longitudinalen Zweigs diskret: nur eine oder einige wenige Normalschwingungen werden bei einem elektronischen Übergang angeregt, und jede dieser Normalschwingungen oszilliert mit dem nämlichen ω_0 . Wegen der anharmonischen Gitterwechselwirkungen werden aber die diskreten Eigenzustände von K^n an die quasikontinuierlichen von K_a^n gekoppelt; deshalb kann ein Eigenzustand von K^n zerfallen. Die entarteten Normalschwingungen des optisch-longitudinalen Zweigs verhalten sich somit analog wie die diskreten lokalisierten Störschwingungen, weswegen wir unsere Überlegungen auf die Schwingungen des optisch-longitudinalen Zweigs beschränken wollen.

Betrachten wir nun die allgemeinen Formeln (5.7) bis (5.10) und bedenken, daß die Indizes m_1 im Rahmen unseres Modells als die Quantenzahlen des optisch-longitudinalen Zweigs, die Indizes m_q als die Quantenzahlen des akustischen Zweigs interpretiert werden können, dann kommen wir zu dem Schluß, daß bei unserem Modell $\gamma_{nm_1m_q}^t$ verschwindet. Denn die Störstellenelektronen sind nur an die diskreten Zustände $|nm_1\rangle$ gekoppelt, so daß K nicht auf die quasikontinuierlichen Zustände des akustischen Zweigs wirkt und demnach in der δ -Funktion $E_{m_1}^n - E_{m_1}^{n'} = G^n - G^{n'} + \hbar \omega_0 (l_1 + l_2 + \dots - l_1 - l_2 - \dots)$ stehen muß.

l_1 seien dabei die Besetzungszahlen der jeweiligen angeregten Oszillatoren. Da für $n \neq n'$ die Differenz $G^n - G^{n'}$ der gitterstatistischen Energien eine ganz bestimmte feste Zahl ist, kann $E_{m_1}^n - E_{m_1}^{n'}$ nie streng verschwinden, so daß sich die δ -Funktion stets zu Null ergibt. Unser Modell liefert also für die Linienbreite folgende Formel

$$(7.3) \quad \gamma_{nm_\ell m_q \nu} = \gamma_{nm_\ell m_q}^a + \gamma_{nm_\ell \nu}^e$$

mit

$$(7.4) \quad \gamma_{nm_\ell m_q}^a = 2\pi \sum_{m_\ell' \neq m_\ell} \sum_{m_q' \neq m_q} |\langle nm_\ell m_q | K | nm_\ell' m_q' \rangle|^2 \delta(E_{m_\ell m_q}^n - E_{m_\ell' m_q'}^n)$$

und

$$(7.5) \quad \gamma_{nm_\ell \nu}^e = 2\pi \sum_{n' \neq n} \sum_{m_\ell'} \sum_{\nu' \neq \nu} |\langle nm_\ell; \nu | I | n' m_\ell'; \nu' \rangle|^2 \delta(E_{m_\ell}^n(\nu) - E_{m_\ell'}^{n'}(\nu')).$$

Auch bei γ^e haben wir berücksichtigt, daß die Störstellenelektronen nur mit den optisch-longitudinalen Schwingungen gekoppelt sind, so daß E_{m_q} herausfällt.

Mit Hilfe der Linienbreiten können wir die integralen Übergangswahrscheinlichkeiten für elektronische Übergänge - strahlungslose und strahlende - leicht angeben. Damit wollen wir uns in den nächsten beiden Paragraphen befassen.

§ 8 . Integrale und differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlungslose elektronische Übergänge.

Die Berechnung der integralen Übergangswahrscheinlichkeiten, die allgemein durch Gl.(6.4) definiert wurden, setzt die praktische Kenntnis der zeitabhängigen Übergangsmatrixelemente voraus, d.h. wir müssen zunächst Gl.(6.26) auswerten. Wir tun dies störungstheoretisch. Die Operatoren $R^+(x)$ und $R^{(a\alpha)+}(x)$, deren Matrixelemente in (6.26) auftreten, können wir den Gleichungen (4.18) bzw. (6.18) entnehmen. In niedrigster Näherung sind beide Operatoren einfach durch H zu ersetzen. Bilden wir nun die Matrixelemente von H mit Hilfe des Eigensystems von H , dann sind gemäß Gl.(5.6) zwar die Nichtdiagonalelemente von Null verschieden, aber die Diagonalelemente verschwinden wegen der Definition der Operatoren K_t , K_a , I_e und I_i . Die in den Nennern von (6.26) stehenden Diagonalelemente müssen deshalb mit Hilfe der Störungsrechnung zweiter Ordnung gewonnen werden: In zweiter Näherung folgt z.B. aus (4.18) - wir substituieren für a die Indizes $a\alpha$ -

$$(8.1) \quad R(z) = H + H Q_{a\alpha} (z - H^0)^{-1} Q_{a\alpha} H \quad .$$

Bilden wir insbesondere mit Hilfe von (4.21) und (4.22) den Realteil von $R(z)$ aus (8.1), dann ergibt sich dafür

$$(8.2) \quad D_{a\alpha}(x) = \langle a; \alpha | H Q_{a\alpha} P P (x - H^0)^{-1} Q_{a\alpha} H | a; \alpha \rangle \quad .$$

Der dazugehörige Imaginärteil lautet

$$(8.3) \quad \Gamma_{a\alpha}(x) = 2\pi \langle a; \alpha | H Q_{a\alpha} \delta(x - H^0) Q_{a\alpha} H | a; \alpha \rangle \quad .$$

Beim Zustand $|b; \beta\rangle$ tritt anstelle von $Q_{b\beta}$ der Operator $Q_{b\beta}^{(a\alpha)} = 1 - P_{a\alpha} - P_{b\beta}$. Aus (6.26) erhält man somit in niedrigster nichtverschwindender Näherung

$$(8.4) \quad U_{b\beta; a\alpha}(t-t_0) = \frac{-1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ix(t-t_0)} \frac{\langle b; \beta | H | a; \alpha \rangle}{(x - E_{\beta}^b - D_{b\beta}^{(a\alpha)}(x) + \frac{i}{2} \Gamma_{b\beta}^{(a\alpha)}(x)) (x - E_{\alpha}^a - D_{a\alpha}^{(a\alpha)}(x) + \frac{i}{2} \Gamma_{a\alpha}^{(a\alpha)}(x))} \quad .$$

wobei $D_{a\alpha}^{(a\alpha)}(x)$ und $T_{a\alpha}^{(a\alpha)}(x)$ durch die Gln. (8.2) und (8.3), die Größen $D_{b\beta}^{(a\alpha)}(x)$ und $T_{b\beta}^{(a\alpha)}(x)$ durch analoge Gleichungen gegeben sind.

Unter der Voraussetzung, daß die Störung H so beschaffen ist, daß $D_{a\alpha}(x)$, $T_{a\alpha}(x)$, $D_{b\beta}^{(a\alpha)}(x)$ und $T_{b\beta}^{(a\alpha)}(x)$ in ihrem gesamten Definitionsbereich als Funktionen von x sehr kleine Größen gegenüber den Eigenwerten E_a^a und E_b^b sind, folgt zunächst aus Gl. (8.4) näherungsweise mittels des Residuensatzes und eines Iterationsverfahrens zur Bestimmung des Pols

$$(8.5) \quad u_{b\beta;a\alpha}(t-t_0) \approx \langle b;\beta | H | a;\alpha \rangle \times \left\{ \frac{e^{-i[E_{b\beta}^b + R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(E_{b\beta}^b)](t-t_0)}}{E_{b\beta}^b + R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(E_{b\beta}^b) - E_{a\alpha}^a - R_{a\alpha}^+(E_{a\alpha}^a)} + \frac{e^{-i[E_{a\alpha}^a + R_{a\alpha}^+(E_{a\alpha}^a)](t-t_0)}}{E_{a\alpha}^a + R_{a\alpha}^+(E_{a\alpha}^a) - E_{b\beta}^b - R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(E_{a\alpha}^a)} \right\}$$

mit

$$(8.6) \quad R_{a\alpha}^+(x) = D_{a\alpha}(x) - \frac{1}{2}i T_{a\alpha}(x)$$

und der entsprechenden Gleichung für $R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(x)$. Solange $E_{b\beta}^b$ stark von $E_{a\alpha}^a$ verschieden ist, spielen $R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(E_{b\beta}^b)$ und $R_{a\alpha}^+(E_{a\alpha}^a)$ sowie $R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(E_{a\alpha}^a)$ und $R_{a\alpha}^+(E_{b\beta}^b)$ praktisch keine Rolle. Überdies ist $u_{b\beta;a\alpha}(t-t_0)$ wegen der Kleinheit von $\langle b;\beta | H | a;\alpha \rangle$ gegenüber $E_{a\alpha}^a$ und $E_{b\beta}^b$ überhaupt klein. Anders ist es, wenn $E_{a\alpha}^a$ und $E_{b\beta}^b$ wenigstens approximativ gleich sind. In diesem Falle ist folgende Näherung zulässig

$$(8.7) \quad R_{a\alpha}^+(E_{b\beta}^b) \approx R_{a\alpha}^+(E_{a\alpha}^a) = \delta_{a\alpha} - \frac{i}{2}\gamma_{a\alpha}, \quad R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(E_{a\alpha}^a) \approx R_{b\beta}^{(a\alpha)+}(E_{b\beta}^b) = \delta_{b\beta} - \frac{i}{2}\gamma_{b\beta}.$$

Aus (8.5) finden wir mit (8.6) und (8.7)

$$(8.8) \quad u_{b\beta;a\alpha}(t-t_0) \approx \langle b;\beta | H | a;\alpha \rangle \frac{e^{-i(E_{b\beta}^b + \delta_{b\beta} - \frac{i}{2}\gamma_{b\beta})(t-t_0)}}{E_{b\beta}^b - E_{a\alpha}^a + \delta_{b\beta} - \delta_{a\alpha} + \frac{i}{2}(\gamma_{a\alpha} - \gamma_{b\beta})}$$

$$\times \left\{ 1 - \exp[-(E_{b\beta}^b - E_{a\alpha}^a + \delta_{b\beta} - \delta_{a\alpha} + \frac{i}{2}(\gamma_{a\alpha} - \gamma_{b\beta}))(t-t_0)] \right\}.$$

Ersetzen wir nun in (8.7) $|a; \alpha\rangle$ und $|b; \beta\rangle$ durch $|n m_1 m_q; \nu\rangle$ und $|n' m_1' m_q'; \nu'\rangle$, so erhalten wir aus (8.8) wegen (5.6) speziell für strahlungslose elektronische Übergänge

$$(8.9) \quad \begin{aligned} W_{n' m_1' m_q'; n m_2}^{(m_q, \nu)}(t-t_0) &\approx \langle n' m_2' | K | n m_2 \rangle \frac{\exp[-i(E_{m_2'}^{n'} - E_{m_2}^n + \frac{i}{2}(\gamma_{n m_2 m_q \nu} - \gamma_{n' m_2' m_q' \nu'})(t-t_0))] \\ &\times \left\{ 1 - \exp i[E_{m_2'}^{n'} - E_{m_2}^n + \frac{i}{2}(\gamma_{n m_2 m_q \nu} - \gamma_{n' m_2' m_q' \nu'})](t-t_0) \right\}. \end{aligned}$$

Hierbei haben wir die Niveaushiftungen $\delta_{a\alpha}$ und $\delta_{b\beta}$ unterdrückt, da diese - soll die Störungsrechnung überhaupt anwendbar sein - nur kleine Korrekturen der Energiewerte $E_{m_1}^n$ bewirken würden. Die Schreibweise für die Matrixelemente von $U(t, t_0)$ soll andeuten, daß der Zustand der akustischen Gitterschwingungen und die Besetzungszahlen des Lichtquantenfeldes nur noch für die Bestimmung der Linienbreiten, nicht hingegen für die Übergangsmatrixelemente eine Rolle spielen. Die Zustände $|n m_1\rangle$ und $|n' m_1'\rangle$ sind diskrete Zustände. Deshalb erhalten wir die integralen Übergangswahrscheinlichkeiten unmittelbar durch Bildung des Betragsquadrates von (8.9)

$$(8.10) \quad \begin{aligned} W_{n' m_1' m_q'; n m_2}^{(m_q, \nu)}(t-t_0) &= \frac{|\langle n' m_2' | K | n m_2 \rangle|^2}{(E_{m_2'}^{n'} - E_{m_2}^n)^2 + \frac{1}{4}(\gamma_{n m_2 m_q \nu} - \gamma_{n' m_2' m_q' \nu'})^2} \\ &\times \left\{ e^{-\gamma_{n' m_2' m_q' \nu'}(t-t_0)} + e^{-\gamma_{n m_2 m_q \nu}(t-t_0)} - 2e^{-\frac{1}{2}(\gamma_{n m_2 m_q \nu} + \gamma_{n' m_2' m_q' \nu'})(t-t_0)} \right. \\ &\quad \times \left. \cos(E_{m_2'}^{n'} - E_{m_2}^n)(t-t_0) \right\}. \end{aligned}$$

Da die Matrixelemente von K sowie die Eigenwerte $E_{m_1}^n$ im Rahmen unseres Modells leicht bestimmt werden können²⁸⁾, ist die eigentliche Aufgabe die Berechnung der Linienbreiten. Hierbei spielt im wesentlichen wieder nur der Gitteranteil γ eine Rolle. Auf die Berechnung dieser Größe gehen wir in § 10 noch genauer ein.

Mit Hilfe der Gleichung (3.21) wollen wir noch die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten für die strahlungslosen elektronischen Übergänge berechnen. Der größeren Übersichtlichkeit halber wollen wir wieder die diskreten Indizes $n m_1, n' m_1' \dots$ durch $a, b, \dots$, die kontinuierlichen $m_q \nu$, $m_q' \nu' \dots$, durch $\alpha, \beta, \dots$ summarisch kennzeichnen. Es ist wegen (3.20)

$$(8.11) \quad F_{\alpha\alpha} = \int_0^{\infty} e^{-\gamma_{\alpha\alpha} t} dt$$

und in guter Näherung, weil $(E^b - E^a) \neq 0$ und stets sehr groß gegen die Linienbreiten $\gamma_{\alpha\alpha}$ und $\gamma_{b\beta}$ ist

$$(8.12) \quad O_{b\beta; a\alpha} = \frac{|<b; \beta|K|a; \alpha>|^2}{(E_o^b - E_o^a)^2 + \frac{1}{4}(\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{b\beta})^2} \int_0^{\infty} dt \left\{ e^{-\gamma_{b\beta} t} + e^{-\gamma_{\alpha\alpha} t} - 2e^{-\frac{1}{2}(\gamma_{\alpha\alpha} + \gamma_{b\beta})t} \cos(E_o^b - E_o^a)t \right\} \approx \frac{|<b; \beta|K|a; \alpha>|^2}{(E_o^b - E_o^a)^2 + \frac{1}{4}(\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{b\beta})^2} \cdot \frac{\gamma_{\alpha\alpha} + \gamma_{b\beta}}{\gamma_{\alpha\alpha} \gamma_{b\beta}}$$

Aus (3.24), (8.11) und (8.12) folgt in niedrigster Approximation für die gesuchten differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten

$$(8.13) \quad W_{ba}^{(b, \alpha)} = \frac{|<b; \beta|K|a; \alpha>|^2 (\gamma_{\alpha\alpha} + \gamma_{b\beta})}{(E_o^b - E_o^a)^2 + \frac{1}{4}(\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{b\beta})^2}$$

bzw. ausführlicher

$$(8.14) \quad W_{n m_\ell; n' m'_\ell}^{(m_q, \nu)} = \frac{|<n m_\ell|K|n' m'_\ell>|^2 (\gamma_{n m_\ell m_q \nu} + \gamma_{n' m'_\ell m'_q \nu'})}{(E_{m_\ell}^n - E_{m'_\ell}^{n'})^2 + \frac{1}{4}(\gamma_{n' m'_\ell m'_q \nu} - \gamma_{n m_\ell m_q \nu})^2}$$

Stumpf hat eine Formel für die differentielle Übergangswahrscheinlichkeit für strahlungslose elektronische Prozesse verwendet ²⁹⁾, die ein Sonderfall von (8.14) darstellt. Bei der Stumpfschen Formel wurde die Instabilität des Zielzustandes vernachlässigt, d.h. $\gamma_b = 0$; außerdem wurde vom Strahlungsfeld abgesehen, sowie Gittertemperatur $T = 0$, d.h. $m_q = 0$ vorausgesetzt.

Im nächsten Paragraphen sollen Formeln für die integralen und differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende elektronische Übergänge hergeleitet werden.

§ 9 Integrale und differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende elektronische Übergänge

Wegen der schwachen Kopplung der Elektronen an das elektromagnetische Feld dürfen wir uns auch bei den strahlenden Übergängen auf die niedrigste störungstheoretische Näherung für die zeitabhängigen Übergangsmatrixelemente, d.h. auf Formel (8.8) beschränken. Darüber hinaus genügt es im Rahmen unseres Modells, solche Übergänge zu betrachten, bei denen der Zielzustand stabil ist bzw. eine wesentlich größere Lebensdauer als der Anfangszustand besitzt, so daß wir in (8.8) exakt bzw. näherungsweise $\delta_{b\beta}$ und $\gamma_{b\beta}$ gleich Null setzen können. Die Energieverschiebung $\delta_{a\alpha}$ ist zwar streng genommen divergent, man kann aber zeigen, daß sie nach einer Renormierung nur noch eine kleine Korrektur bewirkt, die man unterdrücken kann ³⁰⁾. Anstelle des Matrixelements von $\hat{H}$ in (8.8) tritt speziell bei strahlenden elektronischen Übergängen das Matrixelement von $\hat{I}$. Wir schreiben für dieses Matrixelement

$$(9.1) \langle n'_l m'_l; \nu' | \hat{I} | n m_l; \nu \rangle = \langle n'_l m'_l; \dots \nu_{k,n} \pm 1 \dots | \hat{I} | n m_l; \dots \nu_{k,n} \dots \rangle,$$

d.h., der Zielzustand muß entweder ein Photon mehr oder eines weniger als der Anfangszustand besitzen. Da nach unseren Voraussetzungen der Anfangszustand zerfallen soll, muß die Energie $E_{m_1}^n$ höher sein als die Energie $E_{m_1}^{n'}$, was bedeutet, daß der Zielzustand ein Photon mehr enthalten muß, eben jenes Photon, das durch den Zerfall des Anfangszustandes erzeugt wurde. Wir spezialisieren deshalb (9.1) auf

$$(9.1a) \langle n'_l m'_l; \nu' | \hat{I} | n m_l; \nu \rangle = \langle n'_l m'_l; \dots \nu_{k,n} + 1 \dots | \hat{I} | n m_l; \dots \nu_{k,n} \dots \rangle.$$

Beschränken wir uns auf elektrische Dipolübergänge, dann hat das Übergangsmatrixelement folgende Gestalt ³¹⁾

$$(9.2) \langle n'_l m'_l; \nu' | \hat{I} | n m_l; \nu \rangle = - e \left(\frac{2\pi \hbar^2 c}{V |\mathbf{k}|} \right)^{\frac{1}{2}} (\nu_{k,n} + 1)^{\frac{1}{2}} \langle n'_l m'_l | \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}}{m c} | n m_l \rangle.$$

Dabei bedeutet V das Normierungsvolumen und $\mathbf{p}_i$ den Impuls des i -ten Störlektrons. Für den Energienennern in (8.8) müssen wir

$$(9.3) \quad E_{m'_2}^{n'}(v') - E_{m_2}^n(v) = E_{m'_2}^{n'} - E_{m_2}^n + c|k'|$$

schreiben. Für die Zahl der Energiezustände des emittierten Photons im Energieintervall $c d|k'|$, im Volumen V und im Raumwinkel $d\Omega_{k'}$, gilt die bekannte Beziehung

$$(9.4) \quad dZ(c|k'|) c d|k'| = V \frac{|k'|^2}{8\pi^3 \hbar c} c d|k'| d\Omega_{k'}$$

Ersetzen wir in (8.8) $|a; \alpha\rangle$ und $|b; \beta\rangle$ durch $|n m_1; v\rangle$ und $|n' m'_1; v'\rangle$, setzen dann (9.2) und (9.3) in die Gleichung ein und bilden mit dieser und vermittels (9.4) die Gl. (6.4) entsprechende integrale Übergangswahrscheinlichkeit, dann erhalten wir

$$(9.5) \quad W_{n'm'_2; n m_2}^{\Delta\Omega_{k'}}(t-t_0) = \frac{e^2 c}{4\pi^2 \hbar} \int_{\Delta\Omega_{k'}} \int_{\Delta|k'|} |k'| \sum_{n'} \frac{p_i n' |n m_2\rangle^2 (v_{k', n'} + 1)}{(E_{m'_2}^{n'} - E_{m_2}^n + c|k'|)^2 + \frac{1}{4} n m_2 m_q v} \\ \times \left\{ 1 + e^{-\frac{t-t_0}{\hbar}} \gamma_{n m_2 m_q v} - 2 e^{-\frac{t-t_0}{2\hbar}} \gamma_{n m_2 m_q v} \cos(E_{m'_2}^{n'} - E_{m_2}^n + c|k'|) \cdot (t-t_0) \right\} d|k'| d\Omega_{k'}$$

$\gamma_{n m_1 m_q}$ werden wir hinfür in diesem Paragraphen durch " γ " und $|n m_1\rangle$ bzw. $|n' m'_1\rangle$ wieder durch $|a\rangle$ und $|b\rangle$ abkürzen. Wenn wir nun über sämtliche Energien integrieren, die das emittierte Photon aufweisen kann, dann ergibt sich wegen der Kleinheit von γ aus (9.5)

$$(9.6) \quad W_{ba}^{\Delta\Omega_{k'}}(t-t_0) = \frac{e^2}{2\pi \gamma c} (1 - e^{-\frac{\gamma}{\hbar}(t-t_0)}) \int c|k'| \sum_{n'} (v_{k', n'} + 1) |b\rangle \sum_i \frac{p_i n' |a\rangle^2}{m c} d\Omega_{k'} \\ \Delta\Omega_{k'} \quad c|k'| = E_b - E_a$$

Da nur $v_{k', n'}$ von k' und n' zugleich abhängt, können wir mit Hilfe der sogenannten Oszillatorenstärke

$$(9.7) \quad f_{ba} = \frac{m c^2}{E_b - E_a} \int \frac{d\Omega_{k'}}{4\pi} \sum_{n'} |b\rangle \sum_i \frac{p_i n'}{m c} |a\rangle^2$$

über die Polarisationsrichtungen des ausgesandten Photons mitteln:

$$(9.8) \quad W_{ba}^{\Delta\Omega_{k'}}(t-t_0) = e^2 \frac{(E_b - E_a)^2}{2\pi\hbar^3 m} (1 - e^{-\frac{\gamma}{\hbar}(t-t_0)}) \int_{\Delta\Omega_{k'}} f_{ba} \frac{1}{2} (1 + \gamma_{k',n'}) d\Omega_{k'}$$

f_{ba} läßt sich umformen zu ³²⁾

$$(9.9) \quad f_{ba} = \frac{2}{3} \frac{m}{\hbar^2} (E_b - E_a) |<b|\sum_i \vec{r}_i|a>|^2,$$

wobei $\vec{r}_i$ der Ortsvektor des i-ten Störstellenelektrons ist ³³⁾. Nehmen wir weiter an, daß $\gamma_{k',n'} = \gamma_{k'}$ unabhängig von der Polarisation ist, so folgt mit Hilfe von (9.9) aus (9.8)

$$(9.10) \quad W_{ba}^{\Delta\Omega_{k'}}(t-t_0) = e^2 \frac{(E_b - E_a)^3}{3\pi c^3 \hbar^2 \gamma} (1 - e^{-\frac{\gamma}{\hbar}(t-t_0)}) |<b|\sum_i \vec{r}_i|a>|^2 \int d\Omega_{k'} (1 + \gamma_{k'})$$

$c|\vec{k}'| = E_b - E_a$.

Für $\gamma_{k'} = 0$ können wir die Raumwinkelintegration in (9.10) unmittelbar ausführen und erhalten

$$(9.11) \quad W_{ba}(t-t_0) = 4e^2 \frac{(E_b - E_a)^3}{3c^3 \hbar^2 \gamma} (1 - e^{-\frac{\gamma}{\hbar}(t-t_0)}) |<b|\sum_i \vec{r}_i|a>|^2.$$

(9.11) bedeutet die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der zur Zeit t_0 im Zustand $|a>$ befindliche Mikroblick nach der Zeit $(t - t_0)$ durch spontane Emission eines Photons in den Zustand $|b>$ übergegangen ist. Ist $\gamma_{k'} \neq 0$ wie in (9.10), so haben wir die Übergangswahrscheinlichkeit für induzierte Emission. Diesen Anteil berechnen wir folgendermaßen: Es sei zur Zeit $t = t_0$ $G(E, \vec{k}')$ $dE d\Omega_{k'}$ die Energie der in der Volumeneinheit im kristallinen Medium enthaltenen Photonen, die eine Energie im Intervall $(E, E + dE)$ sowie eine Fortschrittsrichtung $\vec{k}'$ innerhalb des Raumwinkels $d\Omega_{k'}$ aufweisen. Dann gilt

$$(9.12) \quad \gamma_{k'} = \frac{\hbar^2 (2\pi c)^3}{(E_b - E_a)^3} G(E_b - E_a, \vec{k}'),$$

so daß wir aus (9.10) folgende Formel finden

$$W_{ba}(t-t_0) = \frac{4e^2}{3\hbar} (1 - e^{-\frac{\gamma}{\hbar}(t-t_0)}) |<b|\sum_i \pi_i|a>|^2$$

$$(9.13) \quad \times \left\{ \frac{(E_b - E_a)^3}{c^3 \hbar^2} + 2\pi \int d\Omega_{k'} G(E_b - E_a, k') \right\}.$$

Bei vorgegebener Meßanordnung können wir also $W_{ba}(t, t_0)$ als bekannt annehmen.

Um (9.13) zu erhalten, haben wir in (9.5) über sämtliche Energien, die das emittierte Photon aussenden kann, d.h. über Zustände benachbarter Energien integriert. Damit können wir aber, wie wir in § 3 gesehen haben, die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende elektronische Prozesse gemäß Definition (3.14) streng berechnen. Aus Gl. (9.13) ergibt sich somit

$$(9.14) \quad W_{ba}^{em} = \frac{4e^2}{3\hbar} |<b|\sum_i \pi_i|a>|^2 \left\{ \frac{(E_b - E_a)^3}{c^3 \hbar^2} + 2\pi \int d\Omega_{k'} G(E_b - E_a, k') \right\}.$$

Gl. (9.14) enthält die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten für Emissionsprozesse. Die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten für Absorptionsprozesse erhält man, wie man in den Lehrbüchern der Quantentheorie nachlesen kann, indem man in (9.14) den durch spontane Emission bedingten ersten Term innerhalb der geschweiften Klammer unterdrückt:

$$(9.15) \quad W_{ba}^{ab} = \frac{8\pi e^2}{3\hbar} |<b|\sum_i \pi_i|a>|^2 \int d\Omega_{k'} G(E_b - E_a, k').$$

Die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende elektronische Prozesse lassen sich formal auch mit Hilfe des Iterationsverfahrens gewinnen, das wir in § 3 dargestellt haben, um approximative differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge zwischen diskreten Zuständen gewinnen zu können. Dabei ergibt schon die nullte Näherung (3.27) das exakte Ergebnis. Wir müssen aber darauf hinweisen, daß die Voraussetzungen für die Konvergenz des Iterationsverfahrens, nämlich die Kleinheit der Matrizen O_{ab} gegen die Linienbreiten, i.a. nicht mehr erfüllt sind.

Mit Hilfe der differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlungslose und für strahlende elektronische Übergänge können wir die

reaktionskinetischen Grundgleichungen (3.18) explizit hinschreiben, wenn uns sämtliche Linienbreiten bekannt sind. Wir haben nun zwar in den Gln. (7.3) bis (7.5) Formeln zur Berechnung der Linienbreiten angegeben, doch ist aus dem bisher Erörterten nicht ersichtlich, wie im Rahmen unseres Kristallmodells jener Anteil der Linienbreiten berechnet wird, der von den anharmonischen Gitterwechselwirkungen herrührt. Im nächsten Paragraphen wollen wir deshalb auf diese Frage wenigstens qualitativ noch kurz eingehen.

§ 10 Anharmonische Gitterwechselwirkungen

Nach Gl. (7.4) hat jener Anteil der Linienbreite $\gamma_{nm_l m_q}^a$, der auf die anharmonischen Gitterwechselwirkungen zurückzuführen ist, die Gestalt

$$(10.1) \quad \gamma_{nm_l m_q}^a = 2\pi \sum_{m_l' m_q'} |\langle nm_l m_q | \hat{K} | nm_l' m_q' \rangle|^2 \delta(E_{m_l m_q}^n - E_{m_l' m_q'}^n).$$

Hier soll eine Methode wenigstens kurz qualitativ geschildert werden, mit deren Hilfe sich (10.1) praktisch auswerten läßt. Hinsichtlich aller Einzelheiten und der quantitativen Durchführung müssen wir auf eine diesbezügliche Arbeit von Märtl³⁴⁾ verweisen.

Im Rahmen unseres Kristallmodells werden die Gitterschwingungen des Mikroblocs durch die Oszillationen des Idealkristalls im Grenzfall kleiner Wellenzahl approximiert. Bei reinen Gitterübergängen kann der Hamiltonoperator $\hat{K}_0^n$ des Gitters, der in Normalkoordinaten durch (2.8) gegeben ist, daher durch den Operator $\hat{K}_0^o$ des zugehörigen Idealkristalls ersetzt werden: Die Konstante $\hat{K}_0^n$ fällt bei der Differenzbildung der Eigenwerte heraus. Wir können deshalb die Matrixelemente von $\hat{K}$ mit Hilfe der Eigenzustände von $\hat{K}_0^o$ bilden. Da im allgemeinen die Elektronenprozesse über Gitternichtgleichgewichtszustände (d.h. Zustände außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts) verlaufen, so kommt den anharmonischen Störgliedern $\hat{K}$ eine große physikalische und mathematische Bedeutung zu, die sich insbesondere in Form der Linienbreite (10.1) und (5.7) direkt auf die Wahrscheinlichkeit elektro-nischer Übergänge auswirkt.

Wir haben bei unserem Kristallmodell vorausgesetzt, daß die Störstellenelektronen lediglich an die vollständig entarteten optisch-longitudinalen Schwingungen des Idealkristalls gekoppelt sind. In den meisten praktischen Fällen lassen sich nun die räumlichen Symmetrien der lokalisierten Elektronenzustände mit Hilfe ganz weniger einfacher Kugelflächenfunktionen darstellen. Diese einfache räumliche Symmetrie wird auch der Gitterdynamik auf-geprägt: Nur ganz wenige Normalschwingungen des optisch-longitudinalen Zweigs werden durch einen Elektronenübergang angeregt. Dazu muß man allerdings die Gitterauslenkungen nicht nach ebenen Wellen, sondern nach Kugelwellen entwickeln, eine Approximation, die für kleine Wellenzahlen, bei denen der Kristall durch ein Kontinuum ersetzt werden kann, zulässig ist.

Für die Gittertemperatur $T = 0$ hat man dann nur solche Matrixelemente von $\hat{K}$ zu untersuchen, deren Ausgangszustand eine relativ einfache, zentral-symmetrische, optisch-longitudinale Anregung enthält, indessen sich der akustische Zweig in seinem Grundzustand befindet. Für $T \neq 0$ sind dann im Ausgangszustand zusätzlich die akustischen Schwingungen zu berücksichtigen.

Zur praktischen Berechnung der Matrixelemente von $\hat{K}$ kann man folgendermaßen vorgehen. Man entwickelt zunächst die reduzierten Gitterauslenkungen wie in § 2 nach ebenen Wellen, wobei man zweckmäßigerweise gleich mit dem Volumen des Mikroblocks formal zum Grenzwert Unendlich übergeht, wodurch man sowohl echte kontinuierliche Gitterschwingungen erhält als auch von den Randbedingungen für den Mikroblock unabhängig wird. Man findet dann für den Hamiltonoperator der idealen Gitterschwingungen

$$(10.2) \quad \hat{K}^0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{z}} \int d\mathbf{k} \left\{ \bar{P}_{\mathbf{z}}(\mathbf{k}) P_{\mathbf{z}}^{\dagger}(\mathbf{k}) + \omega_{\mathbf{z}}^2(\mathbf{k}) Q_{\mathbf{z}}(\mathbf{k}) Q_{\mathbf{z}}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right\}.$$

Integriert wird über den Raum der Wellenzahlvektoren. Für den Operator der anharmonischen Gitterwechselwirkungen erhält man in der nämlichen Darstellung, sofern man sich in der Entwicklung (1.13) auf die Glieder dritter Ordnung beschränkt,

$$(10.3) \quad \hat{K}^a = \frac{1}{3!} \left(\frac{\Omega_0}{8\pi^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{z}, \mathbf{z}', \mathbf{z}''} \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'') G_{\mathbf{z}\mathbf{z}'\mathbf{z}''}^3(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') \times Q_{\mathbf{z}}(\mathbf{k}) Q_{\mathbf{z}'}(\mathbf{k}') Q_{\mathbf{z}''}(\mathbf{k}'')$$

mit

$$(10.4) \quad G_{\mathbf{z}\mathbf{z}'\mathbf{z}''}^3(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') := \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{f}', \mathbf{f}''} \sum_{\mu, \mu', \mu''} \sum_{\alpha, \alpha', \alpha''} \frac{1}{(M_{\mu} M_{\mu'} M_{\mu''})^{1/2}} G_{\alpha\alpha'\alpha''}^3 \left(\begin{matrix} \mathbf{f} & \mathbf{f}' & \mathbf{f}'' \\ \mu & \mu' & \mu'' \end{matrix} \right) \times e_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) e_{\alpha'\mu'}(\mathbf{k}') e_{\alpha''\mu''}(\mathbf{k}'') \exp \left\{ i \left[\mathbf{k} \mathbf{x} \left(\frac{\mathbf{f}}{\mu} \right) + \mathbf{k}' \mathbf{x} \left(\frac{\mathbf{f}'}{\mu'} \right) + \mathbf{k}'' \mathbf{x} \left(\frac{\mathbf{f}''}{\mu''} \right) \right] \right\}.$$

Dabei sind die Eigenvektoren $e_{\alpha\mu}(\frac{k}{3})$ durch den Grenzübergang Mikroblickvolumen gegen Unendlich aus (2.16) hervorgegangen, die $G_{\alpha\alpha'\alpha''}^3(\frac{\delta\delta'\delta''}{\mu\mu'\mu''})$ sind die Entwicklungskoeffizienten dritter Ordnung der potentiellen Energie der Gitterbewegung, wobei für die Gittergleichgewichtslagen bzw. die Gitterauslenkungen die in (2.13) eingeführte Bezeichnungsweise zugrunde liegt. Ω_0 ist das Volumen einer Elementarzelle.

Wir transformieren nun $Q_3(k)$ bzw. $P_3(k)$ in bekannter Weise auf Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren stationärer Wellen $a_3^+(k)$ und $a_3(k)$ um. Diese lassen sich durch die Operatoren $a_{3lm}^+(k)$ bzw. $a_{3lm}(k)$ ersetzen³⁵⁾, die Erzeugung und Vernichtung von Phononen der verschiedenen Gitterschwingungs- zweige mit bestimmten Drehimpulsen beschreiben. Es ergibt sich so nach einigen Rechnungen für $\hat{K}^0$

$$(10.5) \quad \hat{K}^0 = \frac{1}{2} \sum_3 \int dk \omega_3(k) \sum_{l,m} \left\{ a_{3lm}^+(k) a_{3lm}(k) + a_{3lm}(k) a_{3lm}^+(k) \right\}$$

und für $\hat{K}$

$$(10.6) \quad \begin{aligned} \hat{K} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_0}{8\pi^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{3,3',3''} \int k dk \int k' dk' \int k'' dk'' \int d\Omega_k \int d\Omega_{k'} \int d\Omega_{k''} \\ & \times \delta(k+k'+k'') G_{33'3''}^3(k,k',k'') \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \sum_{l'',m''} (-i)^{l+l'+l''} \\ & \times (8\omega_3(k)\omega_{3'}(k')\omega_{3''}(k''))^{-\frac{1}{2}} \left\{ \gamma_{el}^{m*}(\Omega_k) \gamma_{e'l'}^{m'}(\Omega_{k'}) \gamma_{e''l''}^{m''}(\Omega_{k''}) \right. \\ & \times a_{3lm}^+(k) a_{3'l'm'}(k') a_{3''l''m''}(k'') + \\ & \left. + \gamma_{el}^{m*}(\Omega_k) \gamma_{e'l'}^{m'*}(\Omega_{k'}) \gamma_{e''l''}^{m''}(\Omega_{k''}) a_{3lm}^+(k) a_{3'l'm'}^+(k') a_{3''l''m''}^+(k'') \right\}. \end{aligned}$$

Der Wechselwirkungsoperator $\hat{K}$ beschreibt offensichtlich Dreiquantenprozesse. So kann z.B. ein optisch-longitudinales Gitterquant vernichtet werden, wodurch zwei akustische Phononen entstehen. Da in (10.1) die δ -Funktion Energieerhaltung bewirkt, sind Prozesse, bei denen nur Phononen erzeugt oder nur Phononen vernichtet werden, ausgeschlossen. Wir haben solche Prozesse deshalb in (10.6) unterdrückt.

Mit Hilfe von (10.5) können nun alle Matrixelemente von K^a berechnet werden, wenn wir mit Hilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eine Besetzungszahldarstellung verwenden. Es können nur solche Matrixelemente von Null verschieden sein, die Prozesse beschreiben, bei denen der Gesamtimpuls der drei Phononen wegen der δ -Funktion in (10.5) erhalten bleibt. Zur Berechnung der Linienbreite genügt es wegen der δ -Funktion in (10.1) energieerhaltende Vorgänge zu betrachten. Diese Auswahlregeln engen die möglichen Prozesse sehr ein³⁶⁾. (Man darf aber, dies sei besonders betont, von der Energieerhaltung nur bei der Berechnung der Linienbreite Gebrauch machen: Gerade wegen der Existenz der Linienbreite sind auch Gitterübergänge möglich, die nicht energieerhaltend sind³⁷⁾). Bei der Gittertemperatur $T = 0$ kann z.B. aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung nur ein Prozeß vorkommen: Ein optisch-longitudinales Phonon wird vernichtet und zwei akustische Phononen entstehen. Durch diesen Vorgang dissipiert die in der zentralsymmetrischen optisch-longitudinalen Schwingung steckende Energie ins Gitter. Bei höheren Temperaturen hat man aufgrund der Bandstruktur des betrachteten speziellen Kristalls zu untersuchen, welche Gitterprozesse im einzelnen möglich sind.

Die in (10.1) enthaltene Summation hat man durch Einführen der Dichte der Zustände bei der Energie E_m und Ummormieren der Eigenzustände von K^o in eine Integration zu verwandeln, wodurch die δ -Funktion verschwindet. Damit steht einer praktischen Berechnung der genannten Größen nichts mehr im Wege.

Herrn Professor Dr. W. Heisenberg spreche ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut auszuführen, meinen Dank aus.

Herrn Privatdozent Dr. H. Stumpf danke ich herzlich für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit und zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1) F. Lüty, Halbleiterprobleme VI, 238-278 (1961).
- 2) H. Pick, Ergebn. Exakt. Naturwiss. 38, 1-83 (1965).
- 3) S.I. Pekar, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1954.
- 4) M. Wagner, Z.Naturforschg. 15a, 889 (1960) und 16a, 302 (1961).
- 5) H. Stumpf, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer-Verlag, Berlin 1961.
- 6) A. Haug, Halbleiterprobleme I, 227-239 (1954).
- 7) Vgl. A.S. Davydov, Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford 1965.
- 8) H. Maier-Bötzl, Dissertation Universität München 1966.
- 9) A. Haug, Theoretische Festkörperphysik, Verlag Franz Deuticke, Wien 1964.
- 10) H. Stumpf, loc. cit.
- 11) H. Stumpf, Z.Naturforschg. 14a, 659 (1959).
- 12) Siehe etwa: Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, H.A. Bethe and E.E. Salpeter, Springer-Verlag, Berlin 1957.
- 13) A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol.II, North-Holland Publ.Comp., Amsterdam 1962.
- 14) W. Ludwig, Ergebn.d.Exakt.Naturwiss. 1-102, 35 (1964).
- 15) W. Ludwig, loc.cit.
- 16) C. Schön, Diplomarbeit, Universität München 1967.
- 17) H. Stumpf, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer-Verlag Berlin 1961.
- 18) R. Zwanzig, Lectures in theoretical physics (Boulder) 3, 106 (1960)
- 19) N.G. Van Kampen in "Fundamental Problems in Statistical Mechanics", North-Holland Publishing Company-Amsterdam 1962, 173.
- 20) M. Goldberger, K. Watson, Collision Theory, John Wiley & Sons, New York 1964.

- 21) A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol.II, North-Holland Publ.Comp., Amsterdam 1962.
- 22) M. Goldberger, K. Watson, loc. cit.
- 23) H. Stumpf, loc. cit.
- 24) M. Wagner, Z.f.Naturforschg. 15a, 889 (1960).
- 25) H. Rampacher, Z.f.Naturforschg. 18a, 777 (1963).
- 26) S.I. Pekar, loc. cit.
- 27) C. Kittel, Quantum Theory of Solids, John Wiley & Sons, New York 1963.
- 28) Siehe etwa H. Rampacher, Z.f.Naturforschg. 20a, 350 (1965).
- 29) H. Stumpf, Z.f.Naturforschg. 14a, 659 (1959).
- 30) M. Goldberger und K.Watson, loc. cit.
- 31) Der Übersichtlichkeit halber wurden hier nicht wie sonst die Hartreeschen atomaren Einheiten verwendet!
- 32) M. Goldberger und K. Watson, loc. cit.
- 33) Zur Berechnung des Matrixelementes in (7.9) vgl. etwa M. Wagner, Z.f.Naturforschg. 16a, 302 (1961) oder H. Rampacher, Z.f.Naturforschg. 18a, 777 (1963).
- 34) H.G. Märtl, Diplomarbeit, Universität München 1967.
- 35) E.M. Henley, W. Thirring, Elementary Quantum Field Theory, McGraw-Hill Book Comp., New York 1962.
- 36) A. Herpin, Ann.Phys. Paris 7, 91 (1952).
- 37) H. Bross, Phys.Status Solidi 2, 481 (1962).

Lebenslauf

Am 29. Dezember 1934 wurde ich in Ulm ^a/D als zweiter Sohn des späteren Obersten Hermann Rampacher und seiner Ehefrau Paula, geb. Milch, geboren. Vom Herbst 1940 an besuchte ich die Volksschule, vom Herbst 1945 an die Oberschule für Jungen in Schwäbisch Hall. Mein Abitur legte ich im Februar 1954 am Zeppelin-Gymnasium in Stuttgart ab. Bis Herbst 1954 war ich als Praktikant bei der Robert Bosch GmbH in Stuttgart tätig. Im Wintersemester 1954/55 immatrikulierte ich mich als Student der Physik an der TH Stuttgart. Ab Sommersemester 1955 studierte ich Physik an der Universität Göttingen, wo ich im Herbst 1957 die Vordiplom-Prüfung bestand. Vom Herbst 1955 bis Frühjahr 1958 war ich an der Universität Göttingen in der studentischen Selbstverwaltung tätig. Vom Herbst 1958 bis Herbst 1959 stand ich der Studentenarbeitsgemeinschaft im deutschen CVJM vor. Seit Sommersemester 1958 wieder an der TH Stuttgart immatrikuliert, begann ich 1959 am Institut für theoretische und angewandte Physik der TH unter Prof. Fues zu arbeiten. Im Sommersemester 1962 legte ich die Diplomprüfung in Physik ab. Im Wintersemester 1962/63 war ich im Institut für theoretische Physik der TH München bei Prof. Wild tätig. Ab Sommersemester 1963 arbeite ich - zuerst im Institut für theoretische Physik der Universität, dann als Stipendiat bzw. wissenschaftlicher Angestellter im Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik - mit Privatdozent Dr. H. Stumpf zusammen.

